Geschlossen am 1. September 1916.

Seite

364
383
386
390

1916. No. 13.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GENERAL LIBRARY
FEB 9 1920
UNIV. OF MICH.

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 94.

ERSTES HEFT.

LEIPZIG, 1916.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Z XIX

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24,—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 2,50.

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Otto Fischer: Untersuchungen über einige Dioxynaphtaline.

I. Beiträge zur Kenntnis des 1,6-Dioxynaphtalins. Unter Mitbearbeitung von Constanze Bauer 1

II. Beiträge zur Kenntnis des 1,5-Dioxynaphtalins. Unter Mitbearbeitung von Constanze Bauer 13

III. Über den Monomethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins. Mitbearbeitet von Fr. Hammerschmidt 24

IV. Über den Dimethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins (2,7-Dimethoxynaphtalin). Mitbearbeitet von Wilh. Kern 34

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
durch Johann Ambrosius Barth in Leipzig, Dörrienstraße 16.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Von **Otto Fischer.**

Untersuchungen über einige Dioxynaphtaline.

Meine Aufmerksamkeit auf diese verhältnismäßig noch wenig untersuchten Dioxynaphtaline wurde durch die Arbeiten über das von E. König[1]) entdeckte interessante Naphtofluoranderivat, das aus 1,6-Dioxynaphtalin und Phtalsäureanhydrid entsteht, gelenkt. Da mir außerdem durch die Munifizenz der Farbwerke Höchst größere Mengen von 1,6- und 2,7-Dioxynaphtalin zur Verfügung standen, habe ich mich entschlossen, im Verein mit jüngeren Fachgenossen diese Substanzen etwas genauer als bisher bekannt zu machen. Die folgenden Untersuchungen bringen hiervon einige Resultate.

I. Beiträge zur Kenntnis des 1,6-Dioxynaphtalins.[2])

Unter Mitbearbeitung von **Constanze Bauer.**

Das Rohmaterial ist leicht zu reinigen infolge seiner schweren Löslichkeit in siedendem Benzol, aus dem es nach mehrmaligem Auskochen bei Gegenwart von Tierkohle in schönen farblosen Prismen gewonnen wurde, die bei 137° bis 138° schmelzen. Der Schmelzpunkt der Diacetylverbindung wurde in Übereinstimmung mit A. Claus[2]) bei 73° (aus verdünntem Alkohol) gefunden.

---

[1]) O. Fischer u. E. König, Ber. 47, 1076 (1914).

[2]) A. Claus, dies. Journ. [2] 39, 317. Er gibt den Schmp. 134,5° an. Ewer, Pick, D.R.P. 45229; Friedl. II, S. 245; D.R.P. 68809; Friedl. III, S. 807.

Dibenzoyl-1,6-dioxynaphtalin. Das Dioxynaphtalin wurde nach Schotten-Baumann benzoyliert, wobei eine harzige Masse abgeschieden wurde, die nach sorgfältigem Waschen mit Wasser aus absolutem Alkohol in nahezu weißen Wärzchen erhalten wurde, die nach und nach in derbe Krystalle übergingen. Aus wenig Benzol und Zusatz von Petroläther gewann man die Substanz in schönen farblosen, schief abgeschnittenen Säulen vom Schmp. 103°—104°.

0,1358 g gaben 0,3876 g CO_2 und 0,0561 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{16}O_4$:		Gefunden:
C	78,2	77,8 %
H	4,3	4,6 „ .

1,6-Dimethoxynaphtalin. Man löste 2 g 1,6-Dioxynaphtalin in überschüssiger verdünnter Kalilauge und schüttelte mit Methylsulfat bis zur sauren Reaktion, dann setzte man nochmals etwas Kalilauge zu, schüttelte abermals mit Methylsulfat unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad. Man machte nun abermals alkalisch, wobei noch etwas Monomethoxyprodukt beseitigt wurde, und erhielt so ein dunkel gefärbtes Öl, das beim Abkühlen und Reiben langsam erstarrte. Man extrahierte nun mit Äther, trocknete die Lösung scharf mit gepulvertem Ätzkali, wobei sich dunkle, harzige Flocken abschieden. Die nun gereinigte und mit Tierkohle geschüttelte Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers ein helles Öl, das bald in der Kälte in Form von langen, farblosen Nadeln erstarrte. Aus Petroläther gewann man schöne zarte, farblose Nadelbüschel, die bei 60°—61° schmolzen und beim höheren Erhitzen unzersetzt flüchtig waren.

0,1401 g gaben 0,3932 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	76,6	76,6 %
H	6,3	6,6 „ .

1,6-Diäthoxynaphtalin. Dieser Äther wird ebenso wie der vorige dargestellt, indem man die alkalische Lösung mit Äthylsulfat behandelt. Er krystallisiert aus Ligroin in langen, farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 83° gefunden wurde.

0,1105 g gaben 0,3140 g CO_2 und 0,0735 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	77,7	77,5 %
H	7,4	7,4 „

Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,6-Dioxynaphtalin. Bei der Einwirkung von 1 Mol. salpetriger Säure auf 1,6-Dioxynaphtalin hätte man drei isomere Nitrosodioxynaphtaline, nämlich 2-Nitroso-1,6-, ferner 4-Nitroso-1,6- und endlich 5-Nitroso-1,6-naphtalin erwarten können. Gefunden wurden tatsächlich nur zwei, und zwar die beiden ersten. Hiervon entsteht das schönrote 2-Nitroso-1,6-naphtalin in überwiegender Menge, während sich vom gelben 4-Nitroso-1,6-dioxyprodukt nur etwa die Hälfte des ersteren bildet.

16 g 1,6-Dioxynaphtalin wurden in 200 ccm Eisessig unter Schütteln gelöst, dann 50 g Eis in Stücken zugesetzt und unter fortwährendem guten Kühlen, durch Hineinwerfen von Eis in die Reaktionsflüssigkeit, mit 7 g Natriumnitrit in 100 g Wasser aus dem Tropftrichter versetzt. Die Lösung wird bald braun und scheidet später einen krystallinischen, rötlichen Niederschlag ab, der mit Wasser gut ausgewaschen wurde. Die durch Absaugen fast trockene Masse wurde zerrieben und mit 500 g kaltem 90 prozent. Alkohol ausgezogen. Hierbei geht das gelbe Nitrosoprodukt leicht in Lösung, das rote löst sich nur wenig. Das rote Rückstand löst sich leicht mit braungelber Farbe in heißem Pyridin und scheidet sich nach Zusatz von Wasser, wobei die Lösung rot wird[1]), in schönen roten Blättchen oder flachen Nadeln ab von bronzeglänzendem Oberflächenschimmer. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Benzol, Äther, leicht in Pyridin, Chinolin. Beim Erhitzen färbt sie sich gegen 180° dunkel und über 200° fast schwarz, bis sie bei ca. 230° sich total zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit braungelber Farbe und kommt beim Verdünnen wieder unzersetzt heraus. In Ammoniak, Alkalien und Erdalkalien wie auch in Soda ist die Substanz leicht mit rotgelber Farbe löslich. Versetzt man die Lösung in Ammoniak mit Zinksulfat, so erhält man schwer lösliche, orangerote Flocken des Zinksalzes.

0,1018 g gaben 6,8 ccm N bei 20° und 738 mm.

Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$:		Gefunden:
N	7,4	7,5 % .

[1]) Die braungelbe Lösung enthält das Pyridinsalz des 2-Nitroso-1,6-dioxynaphtalins.

Die Ausbeute an reinem 2-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin (1,6-Dioxynaphtochinonoxim-2) aus 16 g Dioxynaphtalin beträgt ca. 9 g.

Die grünlichgelbe alkoholische Mutterlauge enthält das gelbe 4-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin. Zu dessen Isolierung wird die alkoholische Lösung unter Zusatz von Tierkohle stark konzentriert und nun das Filtrat noch heiß mit Wasser versetzt, worauf dann meist noch etwas grünlichgelb gefärbte Nadeln herauskommen. Enthalten diese noch etwas vom roten Nitrosoprodukt, was man leicht unter dem Mikroskop erkennt, so werden die Nadeln nochmals mit kaltem Alkohol extrahiert, von den roten Krystallen abfiltriert und abermals nach starkem Eindampfen der alkoholischen Lösung unter Zusatz von Tierkohle gereinigt und zuletzt das Filtrat mit Wasser bis zur Trübung versetzt. So wurden aus 16 g Dioxynaphtalin 4—5 g hellgelbe, lange, feine Nadeln gewonnen, die sich beim Erhitzen über 200° ebenfalls schwärzen und gegen 220° total zersetzt werden. Obschon die gelbe Verbindung in heißem Wasser beträchtlich löslich ist im Gegensatz zur roten, so war doch auf diesem Wege eine glatte Trennung beider Substanzen nicht zu erreichen.

0,1528 g gaben 10,4 ccm N bei 19° und 737 mm.

Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$:		Gefunden:
N	7,4	7,6 % .

Daß das gelbe Nitrosoprodukt 4-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin sein muß, ergibt sich außer durch seine helle Farbe aus der später zu beschreibenden Überführung in 6-Oxy-1,4-naphtochinon.

Derivate des roten 2-Nitroso-1,6-dioxynaphtalins.

Diacetylprodukt. 1 g rotes Nitrosoprodukt wurde mit 20 ccm Acetanhydrid übergossen und $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, dann noch rasch 3—4 Minuten lang zum Sieden erhitzt, bis der Nitrosokörper vollkommen gelöst war. Die braungelbe Lösung kühlte man rasch ab und erhielt durch Reiben und Einsetzen in Eiswasser gelbe Prismen, die man absaugte und zur Entfernung des anhaftenden Acetanhydrids mit kaltem Alkohol auswusch. Man darf nicht zulange mit

Acetanhydrid kochen, da sonst starke Rotfärbung und Verharzung eintritt. Die Substanz löst sich ziemlich leicht in heißem Alkohol und Benzol und läßt sich auch aus siedendem Wasser umkrystallisieren, wobei hellgelbe Prismen anschossen, die sich bei ca. 154° zersetzten.

0,1138 g gaben 5,4 ccm N bei 19° und 738 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_5$:		Gefunden:
N	5,1	5,3 % .

2-Amino-1,6-dioxynaphtalin. Der rote Nitrosokörper wird durch Übergießen mit Salzsäure und Zusatz von Zinnchlorür beim Schütteln rasch in einen Brei nahezu farbloser Nadeln übergeführt.[1]) Die Reaktion wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die Nadeln wurden über Glaswolle abgesaugt und entweder in warmem Wasser gelöst und durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur Abscheidung gebracht oder direkt aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Man gewinnt so das zinnfreie salzsaure Salz in langen, flachen Prismen, die sich jedoch am Licht etwas grünlich oder rötlich färben. In reinem Wasser leicht löslich, wird das Salz durch konzentrierte Salzsäure leicht wieder abgeschieden. Die bei 100° getrocknete Substanz enthielt 16,5 % Chlor, während sich für $C_{10}H_{10}NO_2Cl$ an Chlor 16,9 % berechnen.

0,2047 g gaben nämlich 0,1402 g AgCl.

Die freie Base ist sehr unbeständig, so daß sie schwierig genügend rein zur Analyse gebracht werden konnte. Dagegen gibt sie eine schön krystallisierende Triacetylverbindung.

Triacetyl-2-amino-1,6-dioxynaphtalin. 1 g salzsaures 2-Aminodioxynaphtalin wurde zunächst mit 2,5 ccm Acetanhydrid bis zur Lösung gekocht, dann setzte man 1,5 g frisch geschmolzenes Natriumacetat zu und kochte noch eine Stunde lang am Rückflußkühler. Die erkaltete Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei sich zunächst eine ölige Masse abschied, die aber durch Schütteln mit Wasser und Reiben erstarrte. Aus Ligroin erhielt man die Substanz in schönen,

[1]) Reduziert man den Nitrosokörper in Eisessig mit Zinkstaub, so erhält man eine vorübergehende intensive Grünfärbung.

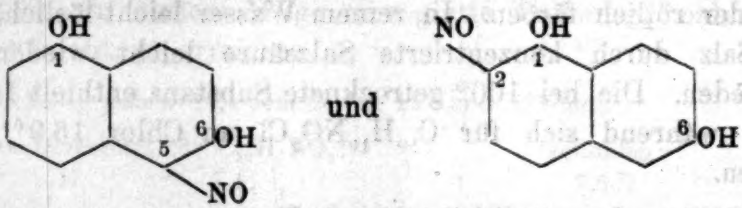
glänzenden Nadeln vom Schmp. 150°. Auch aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Substanz sehr schön in Nadeln oder Sternchen.

0,1311 g gaben 0,3053 g CO_2 und 0,0616 g H_2O.
0,1199 g gaben 4,9 ccm N bei 19° und 741 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}NO_5$:		Gefunden:
C	63,8	63,5 %
H	5,0	5,2 „
N	4,6	4,65 „ .

Dieselbe Triacetylverbindung kann man übrigens auch so erhalten, daß man das 2-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin in Acetanhydrid und etwas Eisessig löst und nun unter Kochen Zinkstaub zufügt, bis Entfärbung eingetreten ist (Verfahren nach C. Liebermann).

Wir haben das rote Nitrosoderivat als 2-Nitroso-1,6-dioxybenzol bezeichnet, hierfür spricht zunächst die tiefe Farbe, die nur die 1,2-Naphtochinonoxime zeigen, während die 1,4-Oxime wenig gefärbt sind. Man hätte nun noch die Wahl zwischen den beiden Formeln



Die Substanz kann aber nicht das 5-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin sein. Hiergegen spricht vor allem das Verhalten gegen Ammoniak. Dieses verändert den Nitrosokörper weder in der Kälte noch beim Erhitzen unter Druck bei 100°, während bekanntlich die 1-Nitroso-2-oxynaphtaline durch Ammoniak nach Ilinski leicht in die Nitrosoaminonaphtaline übergeführt werden. Dagegen zeigt das Reduktionsprodukt des roten Nitrokörpers sehr schön die Ammoniakreaktion, die nach C. Liebermann[1]) bekanntlich für 2-Amino-1-naphtol charakteristisch ist (Iminooxynaphtalinreaktion). Übergießt man nämlich die wäßrige Lösung des oben beschriebenen salzsauren Amino-1,6-dioxynaphtalins mit konzentriertem Ammoniak, so färbt sich die Lösung grün, wird durch Schütteln an der Luft

[1]) Ann. Chem. 211, 55.

blau und scheidet dann an der Oberfläche dunkelviolette Häutchen ab, die sich in Alkohol schön violett lösen. Nach diesem Verhalten muß also die Aminogruppe in der 2-Stellung zum Hydroxyl stehen. Dasselbe ist daher für die Nitrosogruppe zu folgern.

4-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin. Dieses gelbe Nebenprodukt bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,6-Dioxynaphtalin (vgl. o.) läßt sich ebenfalls in eine Diacetylverbindung überführen, wenn man z. B. 1 g Substanz zunächst mit 20 g Acetanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt und dann noch rasch einige Minuten lang zum Sieden bringt, bis vollständiges Lösen eingetreten ist. Die Substanz wird durch Abkühlen mit Eis direkt aus der Acetanhydridlösung in nahezu farblosen Nadeln gewonnen, die mit kaltem Alkohol auf der Saugpumpe ausgewaschen wurden. Dann wurde aus Wasser krystallisiert. Die Nadeln zersetzen sich beim Erhitzen bei ungefähr 156°.

0,1414 g gaben 6,7 ccm N bei 19° und 740 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_5$:	Gefunden:
N 5,1	5,4 % .

4-Amino-1,6-dioxynaphtalin. Die Nitrosoverbindung wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure beim Schütteln rasch reduziert, wobei sich das schwer lösliche Zinnchloriddoppelsalz in farblosen, derben Krystallen abschied. Diese wurden durch Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Die Krystalle färben sich leicht etwas rot. Die freie Base ist sehr oxydabel.

6-Oxy-1,4-naphtochinon. Löst man das Zinnchloriddoppelsalz in kaltem Wasser und trägt nun in mit Eis gekühlte, sehr verdünnte überschüssige Eisenchloridlösung ein, so färbt sich die Masse zunächst dunkelgelbbraun und scheidet bald einen rötlichgelben, flockigen Niederschlag ab, der bald krystallin wird. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird abfiltriert und die Mutterlauge noch entäthert. Niederschlag und Ätherrückstand werden getrocknet und in Benzol, dem man etwas absoluten Alkohol oder auch Aceton zusetzt, gelöst, die Lösung längere Zeit mit etwas Tierkohle gekocht, bis eine abfiltrierte Probe goldgelb ist, dann wird die Benzol-Acetonlösung bis zur Abscheidung von rötlichgelben Nadeln

konzentriert. Es ist unbedingt nötig, bei der Darstellung des Chinons aus der Aminoverbindung in kalter Lösung zu arbeiten und in Eisenchloridlösung einzutragen, nicht umgekehrt, da man sonst stark verunreinigtes, dunkel gefärbtes Produkt erhält. Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Holzgeist, Aceton, schwer in Benzol, Toluol, Ligroin. Sie krystallisiert meist in rötlichgelben Büscheln oder auch Warzen, aus heißem Wasser in goldgelben Nadeln. Kocht man die Substanz, so tritt ein schwacher Chinongeruch auf, jedoch zersetzt sie sich beim längeren Kochen. Beim Erhitzen schmilzt der Körper unter Zersetzung bei 170°, erhitzt man höher, so wird etwas gelbes Sublimat ausgestoßen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz bordeauxfarben, in sehr verdünntem Alkali rot, die Lösung wird durch Zutritt von Luft bald braun. Mit starker Salzsäure gekocht, zersetzt sie sich unter Abscheidung von braungrünen Flocken. In diesen Reaktionen erinnert der Körper an das 5-Oxy-1,4-naphtochinon (Juglon), mit dem er isomer ist.

0,1580 g gaben 0,3974 g CO_2 und 0,0526 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6O_3$:		Gefunden:
C	68,9	68,6 %
H	3,4	3,7 „ .

Nach diesen Reaktionen muß die Substanz als 6-Oxy-1,4-naphtochinon angesprochen werden.

1,4,6-Trioxynaphtalin. Das Oxychinon wird leicht durch salzsäurehaltiges Wasser und Zusatz von Zinnchlorür beim gelinden Erwärmen reduziert, wobei eine anfangs farblose Lösung entsteht, die sich aber leicht gelb bis rot färbt. Man extrahiert die in Wasser leicht lösliche Hydroverbindung mit Äther, trocknet diesen scharf mit gutem Chlorcalcium oder Natriumsulfat und destilliert den Äther ab. Erst nachdem der Äther fast vollständig abdestilliert war, schied sich die Substanz etwas harzig ab, die beim Reiben fest wurde. Aus wenig Äther, dem man trockenen Petroläther zusetzte, schieden sich nahezu farblose Nadelsternchen ab, die aber besonders im feuchten Zustande rasch grau bis rot werden. Die Substanz schmolz bei 138°—140° zu einem rötlichen Öl. Sie ist ein sehr empfindlicher Körper. Versetzt man die wäßrige Lösung

mit verdünntem Eisenchlorid, so wird sie dunkelbraun, Äther extrahiert dann wieder das Oxychinon vom Schmp. 170°.

0,1053 g gaben 0,2636 g CO_2 und 0,0417 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_8O_3$:		Gefunden:
C	68,2	68,28 %
H	4,5	4,4 „ .

Triacetyl-1,4,6-trioxynaphtalin. Die Trioxyverbindung wurde mit Acetanhydrid gekocht, das Reaktionsprodukt schied sich mit Wasser ölig ab, wurde aber durch Eiskühlung und Reiben krystallinisch und krystallisierte aus verdünntem Alkohol in feinen, farblosen Nadelsternchen vom Schmp. 94° bis 95°. Bequemer stellt man diese Acylverbindung direkt aus dem 6-Oxy-1,4-naphtochinon dar, indem man dieses in 20 Teilen Acetanhydrid und etwas Essigsäure löst und mit Zinkstaub reduziert, bis die Lösung farblos geworden ist, dann in Wasser gießt und das Produkt aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist und Eisessig, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Durch verdünnte Natronlauge wird sie schon in der Kälte nach und nach verseift.

0,1309 g gaben 0,3038 g CO_2 und 0,0566 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_6$:		Gefunden:
C	63,5	63,3 %
H	4,6	4,8 „ .

Azofarbstoffe des 1,6-Dioxynaphtalins.

Bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf 1,6-Dioxynaphtalin läßt die Theorie drei Monoazo-, drei Bisazo- und einen Trisazokörper voraussehen. Von diesen wurden bisher ein Monoazo-, ferner ein Bisazo- und endlich ein Trisazokörper rein gewonnen. Kuppelt man in stark alkalischer Lösung, so tritt Neigung ein zur Bildung von Bis- und Trisazofarbstoff, selbst wenn man mit nur 1 Mol. Diazoniumsalz arbeitet. Man erhält dann Gemische, die sich schwer trennen lassen. Kuppelt man in saurer Lösung, so wird unter Umständen ein ganz einheitlicher Monoazofarbstoff gewonnen, kuppelt man in Pyridinlösung ohne Zusatz von Alkali mit 2 Mol. Diazoniumsalz, so erhält man hauptsächlich einen Bisazofarbstoff, der sich gut reinigen läßt; kuppelt man endlich in stark alkalischer Lösung,

sei es in überschüssiger Kalilauge oder in Pyridinlösung mit Zusatz von Alkali, so erhält man mit 3 Mol. Diazoniumsalz den Trisazokörper in guter Ausbeute.

4-Benzolazo-1,6-dioxynaphtalin. Diesen Azofarbstoff erhält man am besten durch Kuppelung in saurer Lösung. 9,3 g Anilin wurden in Diazoniumsalzlösung verwandelt und diese Lösung in 16 g 1,6-Dioxynaphtalin, gelöst in 600 ccm Alkohol (80%) und 50 g 10prozent. Salzsäure, in üblicher Weise kalt einlaufen gelassen. Die Reaktionsflüssigkeit wird bald dunkelrot und scheidet einen metallglänzenden, äußerst voluminösen Niederschlag ab, so daß nach Beendigung der Reaktion die ganze Masse sulzartig erstarrt. Abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen erhält man eine gelbgrün metallisch glänzende Masse — offenbar ein salzsaures Salz —, die durch Waschen mit Wasser den Glanz und die Salzsäure verliert und so in roten wolligen, stark verfilzten Nadeln gewonnen wird, die bläulichen Oberflächenschimmer zeigen. Die Substanz wurde nochmals aus 80prozent. Alkohol, in dem sie sich braunrot löst, umkrystallisiert. In Alkalien löst sich der Azofarbstoff fuchsinfarben, in konzentrierter Schwefelsäure rotviolett. Der Körper färbt orangerot. Die Ausbeute ist sehr gut, da auch durch Verarbeitung der Mutterlauge nur Spuren eines zweiten Azofarbstoffs gefunden wurden, die sich in Alkalien stumpf violett lösten.

0,1826 g gaben 17,5 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_2$:		Gefunden:
N	10,8	10,8 %.

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei ungefähr 230°, ihre alkoholische braunrote Lösung wird durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure blauviolett und scheidet nach einigem Stehen schöne cantharidenglänzende, feine wollige Nadeln ab, die ein salzsaures Salz sind. Die abgesaugten Krystalle hielten sich im Exsiccator über Ätzkali einige Tage unzersetzt, verlieren aber die Salzsäure durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther.

Daß die Benzolazogruppe in die 4-Stellung des 1,6-Dioxynaphtalins eingetreten ist, ergibt sich aus der Reduktion des Azokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure, wobei durch

Erwärmen rasche Entfärbung eintritt und sich neben salzsaurem Anilin dasselbe 4-Amino-1,6-dioxynaphtalin als Zinnchloriddoppelsalz abscheidet, das wie früher beschrieben auch durch Reduktion des gelben Nitroso-1,6-dioxynaphtalins entsteht. Das Salz wird leicht rein erhalten durch Umkrystallisieren aus 20 prozent. Salzsäure. Durch Eisenchlorid wird es in 6-Oxy-1,4-naphtochinon genau so verwandelt, wie früher beschrieben. Da der Monoazofarbstoff nach der angegebenen Methode leicht und glatt sich bildet, so hat man hier ein bequemes Ausgangsmaterial zur Darstellung des 6-Oxy-1,4-naphtochinons. Es ist beachtenswert, daß, während salpetrige Säure hauptsächlich die 2-Stellung im 1,6-Dioxynaphtalin bevorzugt, und nur im untergeordneten Maße in die 4-Stellung eingreift, umgekehrt der Benzolazorest fast ausschließlich die 4-Stellung begünstigt, wenn man in saurer Lösung kuppelt.

Bisazobenzol-1,6-dioxynaphtalin. 1,6-Dioxynaphtalin wurde in verdünntem Pyridin kalt gelöst und dazu 2 Mol. Benzoldiazoniumchlorid unter Rühren einlaufen gelassen. Die Lösung wird zunächst hellrot (Bildung des Monoazofarbstoffs), dann dunkelrot und scheidet von selber oder durch Zusatz von Eisstückchen dunkelrote, metallglänzende Flocken ab, die abgesaugt zunächst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen wurden. Der Rückstand läßt sich durch Umkrystallisieren aus Pyridin in schönen, grünmetallischglänzenden Nadelbüscheln oder Wärzchen erhalten.

0,182 g gaben 25,0 ccm N bei 22° und 741 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{16}N_4O_2$:		Gefunden:
N	15,2	15,4 % .

Der Bisazofarbstoff ist charakterisiert durch schwerere Löslichkeit in Alkohol als der Monoazokörper; während die hellbräunlichrote Lösung des letzteren durch Salzsäure violett wird, färbt sich die tiefbraunrote Lösung des Bisazokörpers dabei schön grün. In kalten verdünnten Alkalien löst sich letzterer ziemlich schwer, besser beim Erwärmen, und zwar mit stumpfviolettroter Farbe. In Ammoniak und Sodalösung ist der Farbstoff — im Gegensatz zum Monoazofarbstoff — sowohl in der Kälte wie in der Hitze nur sehr wenig löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schmutzigblau.

Derselbe Bisazokörper entsteht auch aus dem beschriebenen Monoazofarbstoff, wenn man diesen in Pyridinlösung mit 1 Mol. Diazoniumchlorid weiter kuppelt.

Trisazobenzol-1,6-dioxybenzol. Dieser Körper entsteht wie bemerkt, wenn man mit Diazoniumsalz in stark alkalischer Lösung kuppelt, selbst wenn man weniger als 3 Mol. Diazoniumsalz anwendet. Glatt bildet er sich nach folgendem Verfahren. 1,6-Dioxynaphtalin wurde in Pyridin gelöst, hierzu überschüssige verdünnte Natronlauge gesetzt, gut gekühlt und nun 3 Mol. Benzoldiazoniumsalz zugefügt. Die Lösung wird dunkelviolett und scheidet schon etwas Trisazofarbstoff ab; die Hauptmenge fällt aber erst durch Ansäuern. Die abgeschiedene fast schwarze Masse wurde zunächst mit Wasser gewaschen, dann mit absolutem Alkohol ausgekocht. wobei Beimengungen anderer Azofarbstoffe in Lösung gehen. Der Ruckstand wurde mit Essigäther ausgekocht, der den Trisazofarbstoff mit tiefrotbrauner Farbe aufnahm und ihn in schönen, metallglänzenden Nadeln oder Prismen wieder abschied.

0,1091 g gaben 17,3 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{20}N_6O_2$:		Gefunden:
N	17,8	17,9 % .

Der Trisazofarbstoff löst sich nicht in Ammoniak und Soda, schwer in kalten verdünnten Alkalien mit dichroitischer Farbe — im durchfallenden Licht violett, im auffallenden grünlichblau —, ebenso ist die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure dichroitisch (blau und rot). Dieser Dichroismus ist charakteristisch für den Trisazokörper. Übergießt man den Körper mit heißem Alkohol und setzt konzentrierte Salzsäure zu, so färbt sich die Lösung schwach grünlichbraun.

II. Beiträge zur Kenntnis des 1,5-Dioxynaphtalins.

Unter Mitbearbeitung von **Constanze Bauer.**

Über das 1,5-Dioxynaphtalin ist bisher schon ziemlich viel gearbeitet worden, weil dieser Körper bequem zugänglich ist.[1]) Dabei hatte sich ergeben, daß trotz der gleichartigen Bindung der Hydroxylgruppen bei vielen Reaktionen, z. B. bei der Einwirkung von salpetriger Säure, bei der Kuppelung zu Azofarbstoffen, mit Vorliebe die Substituenten nur einmal in das Molekül eintreten. Um diese Verhältnisse näher zu klären, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Was zunächst die Reindarstellung des 1,5-Dioxynaphtalins anbetrifft, so haben wir dabei ein anderes Verfahren eingeschlagen, als bisher in der Literatur angegeben. Wir suspendierten 40 g des rohen, ziemlich stark verunreinigten technischen Produktes in $1^1/_2$ Liter Wasser, fügten 50 ccm Alkohol hinzu und leiteten einen kräftigen Wasserdampfstrom ein. Wenn die braune Flüssigkeit längere Zeit im Kochen war, setzten wir schweflige Säure zu und kochten noch ein paar Minuten weiter. Darauf wurde rasch durch ein Faltenfilter gegossen, worauf durch Abkühlen die Substanz in schönen, nahezu farblosen Nadeln vom Schmp. 258° in einer Ausbeute von 20—22 g rein erhalten wurde. Die Substanz ist gegen Alkali an der Luft sehr empfindlich und färbt sich auch durch kohlensaure Alkalien rasch intensiv rot. Zur Kontrolle der Reinheit stellten wir die Diacetylverbindung her, die wir aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 159° erhielten (wie in der Literatur).

1,5-Dichloracetyldioxynaphtalin. Löst man das 1,5-Dioxynaphtalin in eiskalter, verdünnter Natronlauge und gibt unter kräftigem Schütteln überschüssiges Chloracetylchlorid

---

[1]) Cleve, Bull. soc. chim. **24**, 513; **26**, 540; Armstrong, Ber. **20**, 938; Erdmann, Ann. Chem. **247**, 356; D.R.P. 41934; DRP. A. 4029; Bucherer u. Uhlmann, Chem. Centr. **1909**, II, S. 1748; Bernthsen u. Semper, Ber. **20**, 938; Willstätter, Ber. **47**, 2796; Bentley, Robinson u. Weizmann, Chem. Centr. **1907**, I, 1120; H. Kauffmann u. Beisswanger, Ber. **36**, 569 (1903); D.R.P. 68809.

zu, so scheidet sich eine bräunlichgefärbte Verbindung, die aus Ligroin (Tierkohle) lange weiße Nadeln ergab, die mit Petroläther gewaschen wurden.

0,1598 g gaben 0,1478 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4Cl_2$:		Gefunden:
Cl	22,66	22,90 % .

Dibenzoyl-1,5-Dioxynaphtalin. Diese Substanz wurde in Pyridinlösung mit überschüssigem Benzoylchlorid in üblicher Weise gewonnen. Man erhält mit Wasser dann ein rötlichgelbes, dickes Öl, das von der Brühe getrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen wurde. Setzte man Alkohol zu, so erstarrte die Masse zu gelblichen Nadeln. Aus Pyridin umkrystallisiert, gewann man die Nadeln farblos vom Schmp. 235°. Die Substanz ist unlöslich in kalter Natronlauge, schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, leichter in Toluol, Eisessig und Pyridin.

0,1430 g gaben 0,4094 g CO_2 und 0,0578 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{16}O_4$:		Gefunden:
C	78,26	78,08 %
H	4,34	4,52 „ .

1,5-Dimethoxynaphtalin. Dieses ist schon in der Literatur[1]) beschrieben. Der Schmelzpunkt wird sehr verschieden angegeben von 174°—175° bis 183°—184°. Wir fanden ihn nach öfterem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konstant bei 181°—182°. Die Reinheit wurde durch Analyse kontrolliert. In konz. H_2SO_4 gelb löslich.

0,1314 g gaben 0,3685 g CO_2 und 0,0763 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	76,6	76,5 %
H	6,4	6,49 „ .

1,5-Diäthoxynaphtalin. Man löst 1,5-Dioxynaphtalin in 2 Mol. verdünnter Kalilauge, rührt und läßt langsam Diäthylsulfat zutropfen, erhitzt später gelinde bis saure Reaktion eingetreten ist, gibt dann nochmals etwas Kalilauge und Diäthylsulfat unter Erwärmen zu. Der abgeschiedene rohe Diäthyläther wird zur Entfernung von etwas Monomethyläther mit verdünnter Natronlauge warm ausgezogen und aus verdünntem Alkohol bei Gegenwart von etwas Tierkohle um-

[1]) Ber. **36**, 569 und Chem. Centr. **1907**, I, S. 1120.

krystallisiert. Die dabei erhaltenen farblosen Blättchen schmolzen bei 130°. Der Körper löst sich leicht in Benzol, Toluol, Ligroin, Äther, Pyridin und starkem Alkohol, sehr schwer in Wasser.

0,1206 g gaben 0,3430 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	77,7	77,57 %
H	7,40	7,68 „ .

Durch Einwirkung von Brom auf das 1,5-Dimethoxynaphtalin in Eisessiglösung werden verschiedene Bromsubstitutionsprodukte erhalten, deren Trennung nicht leicht ist. Ein einheitliches Monobromderivat gewannen wir in folgender Weise:

0,9 g Substanz wurden zunächst in heißem Benzol gelöst, dann, auf Zimmerwärme abgekühlt, mit 0,8 g Brom, das mit etwas Benzol verdünnt war, langsam versetzt. Die Benzollösung färbt sich bald rot unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Man ließ etwa $^1/_2$ Stunde lang stehen, destillierte dann das Benzol bis auf einen kleinen Rest ab und versetzte mit Petroläther, wobei die Bromverbindung als gelbliche krystalline Masse gefällt wurde. Man krystallisierte aus verdünntem Alkohol bei Gegenwart von Tierkohle um und erhielt glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 115°, die sich leicht in Alkohol, Benzol, Ligroin und Pyridin lösen, schwer in kaltem Petroläther.

0,1304 g gaben 0,0915 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2Br$:		Gefunden:
Br	29,9	29,86 %.

5-Methoxy-1-naphtol (Monomethyläther des 1,5-Dioxynaphtalins). Dieser Äther entsteht bekanntlich[1]) neben dem Dimethyläther beim Behandeln des 1,5-Dioxynaphtalins in alkalischer Lösung mit Methylsulfat. Selbst wenn das 1,5-Dioxynaphtalin in 2 Mol. KOH gelöst der Einwirkung von Methylsulfat zuerst in der Kälte dann in Wärme bei 50°—60° ausgesetzt wird, erhält man etwa $^1/_3$ an Monomethyläther. Nimmt man nur 1 Mol. KOH, so bleibt viel Dioxynaphtalin

[1]) Chem. Centr. 1907, I, S. 1120.

unangegriffen, weil sich auch dann Dimethyläther in nicht unbeträchtlicher Menge bildet. Wir arbeiteten daher mit $1^1/_2$ Mol. KOH. Die warme Suspension von 1,5-Dioxynaphtalin wurde unter Schütteln rasch mit $1^1/_2$ Mol. KOH versetzt bis alles gelöst war, dann sofort abgekühlt und am Rührer mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat versetzt und nach $^1/_4$stündigem Rühren auf 50°—60° erhitzt. Die ausgeschiedene graue Masse wurde noch warm mit stark verdünnter Natronlauge mehrere Male ausgezogen. Die alkalische bräunlich gefärbte Brühe ließ man in kalte verdünnte Salzsäure einlaufen und krystallisierte den abgeschiedenen grau gefärbten Niederschlag aus Ligroin oder verdünnter Essigsäure oder auch aus Wasser. Die abgeschiedenen langen, farblosen Nadeln zeigten den Schmp. 140°. Der Monomethyläther ist bedeutend weniger empfindlich als das Dioxynaphtalin, während sich dieses beim Erwärmen mit Sodalösung rasch intensiv rot färbt, nimmt der Monomethyläther dabei nur eine schwache Färbung an.

5-Methoxy-1-acetylnaphtol. Dieses wurde durch Erhitzen des Monomethyläthers mit überschüssigem Acetanhydrid, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in schönen farblosen, derben Krystallen vom Schmp. 68° erhalten. Die Substanz ist in den meisten üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, sehr schwer in Wasser und in kalter, verdünnter Natronlauge.

0,1197 g gaben 0,3165 g CO_2 und 0,0594 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	72,2	72,1 %
H	5,5	5,5 „ .

5-Methoxy-1-chloracetylnaphtol. Man ließ zur eisgekühlten Lösung des Methoxynaphtols in Natronlauge vorsichtig Chloracetylchlorid einlaufen. Die abgeschiedenen bräunlichen Flocken wurden aus sehr verdünntem Alkohol (Tierkohle) in farblosen Nadeln vom Schmp. 85° erhalten, die sich leicht in Eisessig, Benzol, Toluol lösten, schwer in Ligroin und noch schwerer in Petroläther.

0,1138 g gaben 0,0652 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_3Cl$:		Gefunden:
Cl	14,15	14,17 %.

5-Methoxy-1-benzoylnaphtol. Dieses erhielt man durch Eintropfen von Benzoylchlorid in die Pyridinlösung des Monomethyläthers, wobei sich die Masse rötlich färbt. Mit Wasser fiel ein gelbes Öl, das beim Reiben auf Zusatz von etwas Alkohol fest erhalten wurde. Aus verdünntem Alkohol oder verdünntem Pyridin gewann man lange, silberglänzende Nadeln vom Schmp. 102°, die sich leicht in absolutem Alkohol, Benzol und Toluol lösten, sehr schwer in Wasser.

0,1274 g gaben 0,3635 g CO_2 und 0,0601 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	77,7	77,8 %
H	5,0	5,2 „ .

5-Methoxy-2-nitroso-1-naphtol (5-Methoxy-1,2-naphtochinonoxim). 1 Mol. Monomethyläther wurde in 80prozent. Essigsäure gelöst und gut gekühlt mit 1 Mol. Natriumnitrit in wenig Wasser langsam versetzt unter kräftigem Schütteln. Man gibt ab und zu kleine Stückchen Eis hinzu und läßt $^1/_2$ Stunde lang stehen, wobei die braun gewordene Lösung den größten Teil des gebildeten Nitrosokörpers in braungelben Flocken abscheidet — der Rest fällt auf Zusatz von Wasser aus. Die mit Wasser gut ausgewaschene Substanz wurde in verdünnter Sodalösung aufgenommen, von einer Verunreinigung abfiltriert und das braungelbe Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die hierbei abgeschiedenen dunkelgelben Flocken extrahierte man mit Äther, trocknete den Auszug mit Na_2SO_4 und destillierte den Äther bis auf einen kleinen Rest ab. Dann schied sich auf Zusatz von etwas Petroläther und Abkühlen durch Eis die Nitrosoverbindung in schönen dunkelgelben Nadeln ab, die beim Erhitzen bei ca. 165° unter Zersetzung schmolzen. Die alkalische Lösung der Substanz ist braungelb, die in Alkohol, Pyridin, Äther, Eisessig gelb. In Ligroin ist der Körper schwer löslich.

0,1029 g gaben 0,2456 g CO_2 und 0,0435 g H_2O.
0,1068 g gaben 6,5 ccm N bei 18° und 744 mm.

Berechnet für $C_{11}H_9O_3N$:		Gefunden:
C	65,0	65,1 %
H	4,4	4,7 „
N	6,9	7,0 „ .

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Naphtol entstehen bekanntlich zwei Nitrosonaphtole, in unserem Falle war die Suche nach einem Isomeren vergeblich.

5-Methoxy-2-amino-1-naphtol. Man löste 1 g des Nitrosokörpers in 40 g thiophenfreiem, scharf getrocknetem Benzol, erhitzte zum Sieden und fügte nun tropfenweise reines Phenylhydrazin zu. Es beginnt alsbald lebhafte Gasentwicklung; wenn diese nachläßt, wird noch einige Zeit weiter erhitzt, bis die braune Farbe der Lösung rötlich geworden ist. Nun kühlt man rasch im Schälchen auf Eis ab, worauf sich ca. 0,8 g fast farblose Blättchen abscheiden, die rasch abgesaugt und mit trockenem Petroläther gewaschen wurden. Aus reinem trockenen Benzol umkrystallisiert, gewann man farblose, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 158° unter Zersetzung. Die Substanz ist im feuchten Zustande sehr empfindlich und färbt sich dann grün. Mit verdünntem Eisenchlorid färbt sich die Lösung in Salzsäure intensiv rot und scheidet bei Zugabe von mehr Eisenchlorid rotbraune Flocken ab. Beim Schütteln der Base in Ammoniak an der Luft tritt Grünfärbung ein.

0,1186 g gaben 7,6 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N$:		Gefunden:
N	7,40	7,32 % .

5-Methoxy-1,2-naphtalindioxim. 4 g 5-Methoxy-2-nitroso-1-naphtol wurden mit 10 g Wasser übergossen, 4 g salzsaures Hydroxylamin zugesetzt und nun mit etwa 100 ccm Methylalkohol, dem man einige Tropfen konzentrierte Salzsäure zugesetzt hatte, gemischt und etwa 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs braungelbe Lösung wird nach und nach dunkelrot. Beim Erkalten schieden sich ca. 4,1 g, zum Teil aus langen, braunroten Nadeln bestehend, eines Gemisches zweier Substanzen aus, die durch verdünnte Natronlauge getrennt wurden, wobei das Dioxim mit citronengelber Farbe in Lösung geht, während der alkaliunlösliche Körper dessen Anhydrid darstellt. Das aus der alkalischen Lösung mit Essigsäure gefällte Dioxim (2,2 g) wurde aus wenig heißer Essigsäure in schönen goldgelben, zu Sternchen oder Warzen vereinigten Nadeln erhalten, die sich bei 195° zersetzten. Die

Verbindung ist in Alkohol und Äther ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich dunkelviolett bis blauschwarz, beim Verdünnen mit Wasser zunächst rot werdend, bei stärkerem Verdünnen fällt die Substanz in gelben Flocken wieder aus.

0,1132 g gaben 0,2507 g CO_2 und 0,0475 g H_2O.
0,1088 g gaben 12,3 ccm N bei 19° und 739 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_2$:		Gefunden:
C	60,5	60,4 %
H	4,6	4,7 „
N	12,8	12,9 „ .

Beim spontanen Erhitzen, z. B. auf Platinblech, verpufft der Körper.

Wie oben bemerkt entsteht bei der Einwirkung von Hydroxylamin auch das in verdünnten Alkalien unlösliche Anhydrid, **5-Methoxy-1,2-naphtalindioximanhydrid** (5-Methoxy-1,2-naphtofurazan). Das Rohprodukt wurde in wenig heißem Eisessig gelöst, mit Tierkohle behandelt und dann der heißen filtrierten Lösung so viel Wasser zugesetzt, bis eine Trübung entstand. Es krystallisierten dann beim Abkühlen lange feine, schwach gelb gefärbte Nadeln aus, die bei 159° schmolzen. Die Nadeln lösen sich leicht in Eisessig, Alkohol, Toluol, schwer in Ligroin, Petroläther und kaltem Äther. Von konzentrierter Schwefelsäure werden sie gelbrot aufgenommen, beim Verdünnen mit Wasser das Anhydrid wieder in weißen Nädelchen abscheidend.

0,1250 g gaben 0,3016 g CO_2 und 0,0478 g H_2O.
0,1107 g gaben 14,0 ccm N bei 23° und 734 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8O_2N_2$:		Gefunden:
C	66,0	65,8 %
H	4,0	4,2 „
N	14,0	14,1 „ .

Durch die Bildung dieses Anhydrids ist bewiesen, daß im Dioxim die Oximreste die 1,2-Stellung einnehmen, so daß daher auch das 5-Methoxynitrosonaphtol die angenommene Konstitution haben muß, wofür auch die intensive Färbung der Nitrosoverbindung spricht.

1,5-Monomethyldioxynaphtalin als Azokomponente. Beim Kuppeln des Monomethyläthers in alkalischer Lösung werden sowohl Mono- wie auch Bisazofarbstoffe gebildet.

1,7 g wurde in 20 ccm 20 prozent. Natronlauge gelöst und 250 ccm Eiswasser zugesetzt, dann ließ man die Diazoniumchloridlösung aus 0,9 g Anilin langsam unter Rühren einlaufen. Dabei scheidet sich nur eine geringe Menge des in Alkali unlöslichen Bisazofarbstoffs vom Schmp. 204° ab, den man abfiltrierte. Das erste Filtrat wurde mit Essigsäure heiß gefällt und aus verdünntem Alkohol in roten Nadeln mit grünlichem Oberflächenschimmer gewonnen. Der Farbstoff schmilzt bei 155° unter Zersetzung, löst sich in stark verdünnter Natronlauge lachsfarben, in konzentrierter Schwefelsäure stahlblau, in Alkohol gelbrot.

0,1115 g gaben 9,8 ccm N bei 17° und 743 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$:		Gefunden:
N	10,07	10,11 %.

Durch Kochen des Farbstoffs mit 5—6 Teilen Acetanhydrid gewinnt man die Acetylverbindung, die aus verdünntem Alkohol in gelbbraunen Warzen krystallisiert, die bei 123° schmelzen.

0,1137 g gaben 0,2979 g CO_2 und 0,0528 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_3$:		Gefunden:
C	71,25	71,45 %
H	5,0	5,2 „ .

Der Azofarbstoff ist demnach als 5-Methoxy-4-benzolazo-1-naphtol zu bezeichnen.

Bisazofarbstoff (5-Methoxy-2, 4-bisbenzolazo-1-naphtol). Durch den Eintritt eines zweiten Diazoniumradikals in das Molekül des Monoazofarbstoffs wird ein alkaliunlöslicher Bisazofarbstoff erzeugt, der demnach in der Hydrazonform vorliegt. Daraus folgt, daß die zweite Benzolazogruppe in die 2-Stellung des Moleküls eintritt. In die dauernd stark alkalische gehaltene Lösung von 1 Mol. 5-Methoxy-1-naphtol läßt man unter guter Kühlung und Rühren 2 Mol. Benzoldiazoniumchlorid einlaufen. Es scheiden sich dunkelrote Flocken ab, die man absaugt und einige Male mit lauwarmer verdünnter Natronlauge auszieht, um noch kleine Mengen des Monoazofarbstoffs zu entfernen; dann wird mit Wasser ausgewaschen und der Bisazofarbstoff aus verdünntem Pyridin umkrystallisiert, wobei schöne bronzefarbene, lange Nadeln vom Schmp. 204° (unter

Zersetzung) erhalten wurden. Die Substanz ist in Alkohol mit tiefroter Farbe löslich; von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit hellgrüner Farbe aufgenommen.

0.1110 g gaben 14,3 ccm N bei 19° und 743 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_4O_2$:		Gefunden:
N	14,6	14,7 % .

Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,5-Dioxynaphtalin.

Nitrosodioxynaphtaline sind bereits in der Patentliteratur angegeben, aber nicht genauer beschrieben. Hier kam es darauf an festzustellen, ob das 1,5-Dioxynaphtalin nur ein Mononitrosoprodukt oder auch ein Bisnitrosoderivat gebe. Wir haben daher unter verschiedenen Bedingungen 1 und 2 Mol. salpetriger Säure einwirken lassen, dabei immer nur einen Mononitrosokörper erhalten. Dieser dürfte, da er stark gefärbt ist und weil bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,5-Dioxynaphtalinmonomethyläther die Nitrosogruppe in die 2-Stellung tritt, 2-Nitroso-1,5-dioxynaphtalin sein. Zur Darstellung verfuhren wir so, daß wir das Dioxynaphtalin (1 Mol.) entweder in 70prozent. Essigsäure gut gekühlt mit 1 oder 2 Mol. Natriumnitrit versetzen, oder in verdünnter alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Essigsäure oder Salzsäure arbeiteten. In allen Fällen schied sich von selbst oder durch Zusatz von Eisstücken ein bräunlichroter Niederschlag ab, der aus sehr verdünntem Alkohol schöne rotbraune Nadeln ergab, die sich bei ca. 190° zersetzten. In verdünnter Natronlauge oder auch in kohlensaurem Alkali löst sich die Substanz mit purpurroter Farbe, in Alkohol braunrot und in konzentrierter Schwefelsäure violett. Die Nitrosoverbindung ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Eisessig, Pyridin, etwas weniger leicht in Äther und heißem Wasser, schwer in Ligroin und Petroläther.

0,1254 g gaben 0,2919 g CO_2 und 0,0425 g H_2O.
0,1204 g gaben 8,0 ccm N bei 24° und 733 mm.

Berechnet für $C_{10}H_7O_2N$:		Gefunden:
C	63,50	63,49 %
H	3,70	3,79 „
N	7,40	7,37 „ .

1,5-Dioxynaphtalin als Azokomponente. Das 1,5-Dioxynaphtalin bildet, mit Diazoniumsalzen gekuppelt, mit Vorliebe Monoazofarbstoffe, wie dies auch die bisherigen Erfahrungen ergeben haben.[1]) Wir kuppelten in üblicher Weise sowohl in alkalischer Lösung mit oder ohne Zusatz von Pyridin, wie auch in verdünnter alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure oder Natriumacetat. Immer wurde der Hauptsache nach ein und derselbe Monoazofarbstoff gebildet, während sich selbst bei Anwendung von 2 Mol. Diazoniumsalz nur wenig eines Polyazofarbstoffs bildete. So entstand mit Benzoldiazoniumchlorid 4-Benzolazo-1,5-dioxynaphtalin, das sich in Alkalien mit purpurroter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure blaugrün, beim Verdünnen mit Wasser zunächst flaschengrün färbte, dann violett und rot werdend. Der Farbstoff wurde durch Lösen in verdünntem Alkali und Abfiltrieren einer kleinen Menge eines unlöslichen Körpers (Polyazofarbstoff) und Wiederausfällen mit Essigsäure in roten Flocken abgeschieden, die, in heißem Eisessig gelöst, auf Zusatz von etwas Wasser kleine rote Nadeln vom Schmp. 210° (unter Zersetzung) ergaben. Der Farbstoff löst sich leicht in Pyridin und in Eisessig, schwerer in Alkohol mit blutroter Farbe, die durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zunächst violett und dann bei weiterem Zusatz blaugrün wird.

0,1154 g gaben 10,9 ccm N bei 17° und 728 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_2$:		Gefunden:
N	10,6	10,65 %.

4-p-Nitrobenzolazo-1,5-dioxynaphtalin. 1,6 g Dioxynaphtalin wurden in 60 ccm 20 prozent. Natronlauge gelöst und mit 40 ccm Pyridin und 200 ccm Wasser versetzt. Man ließ nun die aus 1,38 g p-Nitranilin bereitete Diazoniumlösung langsam unter Rühren einlaufen, indem durch Eis gut gekühlt wurde. Die Masse färbt sich alsbald blau; nach $^1/_2$ stündigem Rühren wurde die alkalische Flüssigkeit von einer geringen Menge eines unlöslichen, grünlich gefärbten Körpers abfiltriert und mit Essigsäure der dunkelrote Farbstoff gefällt. Dieser löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgrüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser braunrot wird. Der Azokörper wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Pyridin in

[1]) Vgl. Willstätter u. Wheeler, Ber. 47, 2799 (1914).

roten, grün glänzenden, derben Krystallen erhalten, die bei ca. 250° schmelzen und sich zersetzen.

0,1286 g gaben 15,6 ccm N bei 18° und 726 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_3O_4$:		Gefunden:
N	13,6	13,6 % .

Nach den Erfahrungen beim Kuppeln des 5-Methoxy-1-naphtols war zu erwarten, daß auch das 1,5-Dioxynaphtalin unter gewissen Bedingungen Polyazofarbstoffe geben werde. Theoretisch wären hier zwei Bisazo-, ein Trisazo-, und sogar ein Tetrakisazokörper denkbar. Tatsächlich erhielten wir jedoch nur einen Bisazofarbstoff, obschon wir in stark alkalischer Lösung mit 3 und 4 Mol. Benzoldiazoniumchlorid kuppelten. 1,6 g Dioxynaphtalin wurde in 6 Mol. NaOH gelöst und durch Hineinwerfen von Eisstücken gut gekühlt. Wir ließen nun unter lebhaftem Rühren zunächst 2, dann nochmals 2 Mol. der Diazoniumlösung einlaufen. Es schied sich schon bei der ersten Operation ein tiefroter, in wäßrigem Alkali unlöslicher Körper ab, der abgesaugt und aus Pyridin schöne, cantharidenglänzende Nadeln von einem sehr hohen Schmelzpunkt (über 250°) abschied. Diese Substanz ist ein Bisazofarbstoff.

0,1272 g gaben 17,4 ccm N bei 21° und 736 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{16}N_4O_2$:		Gefunden:
N	15,2	15,4 % .

Der Farbstoff löst sich schwer in Alkohol rotbraun, sowie auch in Benzol, Ligroin, Methylalkohol, in Pyridin mit tiefroter Farbe ziemlich leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich malachitgrün, beim Verdünnen mit Wasser wieder rot werdend. Auffällig ist die Unlöslichkeit in wäßrigen Alkalien, jedoch zeigte sich, daß der Farbstoff von alkoholischem Kali leicht mit tiefvioletter Farbe aufgenommen wird. Es war daher möglich, daß diese Unlöslichkeit in wäßrigem Alkali den Eintritt weiterer Azogruppen bei der Kuppelung hinderte. Deshalb wurde der Bisazofarbstoff nochmals in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von viel Natronlauge mit Benzoldiazoniumchlorid zusammengerührt. Die Farbe blieb jedoch unverändert tiefviolett und der mit Wasser abgeschiedene Körper war identisch mit dem Bisazofarbstoff. Unter den geschilderten Umständen bildet sich also kein höherer Polyazofarbstoff.

III. Über den Monomethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins.

Mitbearbeitet von **Fr. Hammerschmidt.**

Die noch wenig studierte Substanz wurde zuerst von Hans Bünzli und Hermann Decker[1]) aus 2,7-Dioxynaphtalin mit Methylsulfat und Kalilauge neben dem schon früher bekannten Dimethyläther[2]) gewonnen. Wir stellten sie auf demselben Wege dar, krystallisierten aus siedendem Ligroin oder verdünntem Alkohol um und gewannen schöne flache Tafeln von silberglänzender Farbe und dem Schmp. 117° (B. und D. geben 113°—114° an). Da das 2,7-Dioxynaphtalin gegen Alkali sehr empfindlich ist, ist es zur Darstellung des Monomethyläthers zweckmäßig, das Dioxynaphtalin in Wasser suspendiert mit etwas mehr als einem Molekül Methylsulfat zu versetzen und unter lebhaftem Rühren die Kalilauge (1 Mol.) hineinlaufen zu lassen, nicht umgekehrt. Dadurch vermeidet man die sonst starke Färbung des Reaktionsproduktes. Der Prozeß ist dann, besonders wenn man zuletzt auf 30°—40° erwärmt, nach einer halben Stunde beendigt. Man setzt nun noch lauwarm verdünnte Natronlauge bis zur deutlichen alkalischen Reaktion zu, saugt rasch ab und läßt das Filtrat direkt in verdünnte Salzsäure einlaufen, der man etwas schweflige Säure zugesetzt hat. Das in Natronlauge unlösliche Dimethoxynaphtalin muß noch einige Male mit verdünnter warmer Natronlauge ausgezogen werden, da es hartnäckig den Monomethyläther einschließt.

2-Acetoxy-7-methoxynaphtalin. Diese Acetylverbindung gewinnt man entweder durch Erwärmen des Monomethyläthers mit überschüssigem Acetanhydrid, oder durch Auflösen des Äthers in Pyridin und gelindem Erwärmen mit Acetylchlorid und Fällen mit Wasser. Aus verdünntem Alkohol (Tierkohle) gewinnt man weiße glänzende Nadeln vom Schmp. 130°, ebenso aus mäßig verdünntem Eisessig.

---

[1]) Ber. 38, 3272 (1905).
[2]) Ber. 14, 2206 (1881); 23, 520.

0,1172 g gaben 0,3104 g CO_2 und 0,0619 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	72,2	72,2 %
H	5,6	5,9 „ .

2-Benzoyloxy-7-methoxynaphtalin. Dieses wurde in kalter Pyridinlösung mit Benzoylchlorid gewonnen und mit Wasser gefällt, wobei weiße glänzende Blättchen vom Schmp. 140° erhalten wurden.

0,1260 g gaben 0,3577 g CO_2 und 0,0608 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	77,7	77,4 %
H	5,0	5,4 „ .

2-Chloracetoxy-7-methoxynaphtalin. Diese Substanz wurde dargestellt durch Schütteln der kalten alkalischen Lösung des Monomethyläthers mit etwas mehr als 1 Mol. Chloracetylchlorid. Das abgeschiedene Produkt wurde aus Petroläther in farblosen Blättchen vom Schmp. 106° rein erhalten.

0,0703 g gaben 0,0396 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{11}ClO_3$:		Gefunden:
Cl	14,1	13,9 % .

1-Nitroso-2-oxy-7-methoxynaphtalin (Methoxy-7-naphtochinonoxim-1,2). Man löst 17,4 g Monomethyläther in 100 g Eisessig, kühlt gut ab und setzt langsam eine Lösung von 6,9 g Natriumnitrit in Wasser unter Schütteln hinzu. Durch zugesetzte Eisstückchen hält man die Temperatur niedrig. Die braunrote Lösung beginnt nach einiger Zeit rote, flache Nadeln abzuscheiden, die man absaugt, mit Wasser wäscht und aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei schöne hellrote oder bronzeglänzende Nadeln oder schmale Blättchen vom Schmp. 129° gewonnen werden. Die Verbindung löst sich ziemlich leicht mit dunkelroter Farbe in Alkohol, Holzgeist, Chloroform, Aceton mit hellroter Farbe, schwerer in Benzol und in Äther, sehr schwer in Ligroin. In Alkalien löst sie sich leicht mit gelbbrauner Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure dunkelgrün, beim Verdünnen mit Wasser wieder rot werdend. Die alkalische Lösung scheidet mit Bariumchlorid braungelbe Flocken ab.

0,1482 g gaben 0,3519 g CO_2 und 0,0625 g H_2O.
0,0746 g gaben 4,7 ccm N bei 19° und 728 mm.

Berechnet für $C_{11}H_9O_3N$:		Gefunden:
C	65,0	64,9 %
H	4,4	4,7 „
N	7,0	6,9 „.

Das Nitrosoprodukt gleicht, wie zu erwarten, sehr dem α-Nitroso-β-naphtol, dessen Methoxyäther es ist. Kocht man in verdünnter methylalkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin, bis die rote Lösung nach etwa 20 Stunden gelb geworden ist, so scheiden sich gelbe, krystalline Flocken des Dioxims ab, dessen Hauptmenge, vermischt mit dessen Anhydrid, aber erst nach Zusatz von verdünnter Natriumcarbonatlösung ausfällt. Die Trennung des Dioxims vom Anhydrid geschieht durch Ausziehen mit verdünnter Natronlauge, Abfiltrieren und Fällen mit Essigsäure. Rascher erhält man beide Körper durch Auflösen von 1 Teil Nitrosokörper in 40 Teilen Wasser und 3 Teilen KOH, Zusatz von 1,25 Teilen salzsaurem Hydroxylamin und etwa 3 stündigem Stehen des Gemisches. Man filtriert dann vom Anhydrid ab und fällt das Filtrat durch Neutralisation mit verdünnter Essigsäure und Ausäthern. Das 7-Methoxy-1,2-naphtalindioxim krystallisiert aus heißem Wasser oder stark verdünntem Alkohol in feinen gelben Nadeln oder Sternchen vom Schmp. 150°.

0,1391 g gaben 15,9 ccm N bei 25° und 736 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_2$:		Gefunden:
N	12,9	12,7 %.

Das 7-Methoxy-1,2-naphtalindioximanhydrid wird aus Petroläther (Tierkohle) in feinen, nahezu farblosen Nadeln vom Schmp. 129° gewonnen, es färbt sich am Licht leicht etwas rötlich.

0,1045 g gaben 13,3 ccm N bei 24° und 722 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8O_2N_2$:		Gefunden:
N	14,0	14,1 %.

Das Anhydrid wird übrigens auch leicht aus dem Dioxim erhalten, wenn man die verdünnte alkalische, rotgelbe Lösung desselben auf dem Wasserbade erhitzt bis sie gelb geworden, worauf sich beim Abkühlen das Anhydrid abscheidet.

1-Amino-2-oxy-7-methoxynaphtalin. Diese Substanz wird leicht durch Reduktion des 1-Nitroso-2-oxy-7-methoxy-

naphtalins mit Phenylhydrazin erhalten. Zu diesem Ende löst man den Nitrosokörper in einem Gemisch von gut getrocknetem Ligroin und reinem Benzol unter Erwärmen und setzt nun tropfenweise die berechnete Menge von reinem Phenylhydrazin zu, wobei unter Erwärmen alsbald Stickstoff entweicht. Sobald die rote Farbe der Lösung hellrötlich geworden, kühlt man rasch mit Eis und wäscht die abgeschiedenen, etwas bräunlichen Krystalle unter Absaugen mit Petroläther. Die Krystalle werden durch Lösen in wenig Methylalkohol und vorsichtigen Zusatz von Petroläther als nahezu weiße Blättchen vom Schmp. 170° abgeschieden. Die Base ist sehr empfindlich gegen Licht, besonders in Lösung von Alkohol, Äther usw. Die alkalische Lösung ist hellgelb, wird aber rasch dunkel, während die Lösung in verdünnter Salzsäure sich bald rot färbt und auf Zusatz von Eisenchlorid einen dunkelroten Niederschlag abscheidet.

0,1702 g gaben 0,4337 g CO_2 und 0,0915 g H_2O.
0,1595 g gaben 11,3 ccm N bei 24° und 743 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N$:		Gefunden:
C	69,8	69,5 %
H	5,8	6,0 „
N	7,4	7,9 „ .

Einwirkung von Ammoniak, Methylamin und Äthylamin auf 1-Nitroso-2-oxy-7-methoxynaphtalin.

Bekanntlich hat M. Ilinski[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf α-Nitroso-β-naphtol das α-Nitroso-β-naphtylamin erhalten. Diese Reaktion verläuft auch bei unserem Nitrosokörper in fast genau derselben Weise. Die Reaktion tritt schon beim Stehenlassen mit konzentriertem NH_3 langsam ein, wird aber zweckmäßig durch kurzes Erhitzen unter Druck auf 100° vervollständigt. Wir nahmen auf 1 g Nitrosokörper etwa 20 ccm NH_3. In der Röhre waren nun prachtvolle grüne, schmale Blättchen oder Nadeln abgeschieden. Zur Reinigung wurden diese in kalter verdünnter Salzsäure gelöst und die filtrierte Lösung mit NH_3 wieder ausgefällt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei werden gelbbraune, verfilzte Nadeln vom Schmp. 194° erhalten. Die Substanz löst

[1]) Ber. 17, 391 und 19, 343.

sich leicht mit gelbgrüner Farbe in Alkohol, Holzgeist und Chloroform, etwas schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin, in konzentrierter Schwefelsäure leicht mit violettroter Farbe. Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge geht die Substanz unter Abspaltung von Ammoniak in Lösung, aus der Säuren wieder das 1-Nitroso-2-oxy-7-methoxynaphtalin fällen. Das 1-Nitroso-2-amino-7-methoxynaphtalin gab folgende Zahlen:

0,1067 g gaben 0,2572 g CO_2 und 0,0491 g H_2O.
0,1346 g gaben 16,65 ccm N bei 24° und 737 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2$:		Gefunden:
C	65,3	65,7 %
H	4,9	5,0 „
N	13,8	13,9 „ .

Durch Auflösen der Base in wenig alkoholischer Salzsäure und Zusatz von Äther erhält man das in schönen roten Prismen vom Schmp. 234° krystallisierende salzsaure Salz. Dieses ist in Wasser und Alkohol mit roter Farbe leicht löslich.

0,1753 g gaben 0,0701 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2O_2Cl$:		Gefunden:
N	14,7	14,2 %.

Pikrat. Dieses Salz entsteht, wenn man die konzentrierten alkoholischen Lösungen der Base und Pikrinsäure zusammenbringt. Die gelbgrüne Lösung schlägt alsbald in rot um und das Salz krystallisiert in roten derben Krystallen aus; es wurde aus Benzol–Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei 207°.

0,1292 g gaben 18,15 ccm N bei 20° und 743 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_5O_9$:		Gefunden:
N	16,2	16,0 %.

Bringt man die kalte alkoholische Lösung des 1-Nitroso-2-amino-7-methoxynaphtalins mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin zusammen, so schlägt die grüne Farbe bald in Rötlichbraun um; Wasser fällt daraus gelbe krystalline Flocken, die aus verdünntem Alkohol oder Wasser krystallisiert bei 150° schmolzen und sich als identisch erwiesen mit dem früher beschriebenen 7-Methoxy-1,2-naphtalindioxim.

1-Nitroso-2-methylamino-7-methoxynaphtalin. Man erwärmt 1-Nitroso-2-oxy-7-methoxynaphtalin mit 3 Teilen 33prozent. Methylaminlösung bis Lösung eingetreten ist und läßt nun 10—12 Stunden lang stehen. Die abgeschiedenen schwarzgrünen Blättchen löste man in verdünnter Salzsäure,

filtrierte die rote Lösung und fällte mit verdünntem Ammoniak wieder aus. Es werden so gelbbraune (wahrscheinlich wasserhaltige) Blättchen erhalten, die beim Trocknen auf dem Wasserbad hellgrün werden. Aus verdünntem Alkohol erhielt man schöne grünliche Blättchen vom Schmp. 136°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform mit grünlichgelber Farbe, schwerer in Äther mit grüner Farbe, sehr schwer in Ligroin und Petroläther; Eisessig löst mit rotbrauner, konzentrierte Schwefelsäure mit schön roter Farbe.

0,1830 g gaben 0,4462 g CO_2 und 0,0925 g H_2O.
0,1455 g gaben 17,0 ccm N bei 20° und 741 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_2$:		Gefunden:
C	66,6	66,5 %
H	5,5	5,6 „
N	12,9	13,3 „ .

Nitrosamin. Man löst die Base in verdünnter Schwefelsäure, kühlt gut mit Eis und setzt Natriumnitritlösung hinzu, läßt längere Zeit stehen, wobei nach und nach die anfangs rote Farbe in Hellgelb übergeht und sich schwach rosa gefärbte Nadeln abscheiden. Durch Auflösen in wenig Alkohol und vorsichtigen Zusatz erhält man nahezu farblose Nadeln vom Schmp. 158°, die die Liebermannsche Reaktion geben.

0,1189 g gaben 18,4 ccm N bei 18° und 730 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}N_3O_3$:		Gefunden:
N	17,2	17,4 % .

Das salzsaure Salz des 1-Nitroso-2-methylamino-2,7-methoxynaphtalins scheidet sich beim Versetzen der konzentrierten alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure in rotbraunen Nadeln ab, die man mit Äther wusch und aus wenig Alkohol umkrystallisierte. Sie schmelzen bei 144°.

0,1786 g gaben 0,0986 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{13}N_2O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	13,9	13,6 % .

Pikrat. Aus heißen alkoholischen Lösungen der Komponenten scheidet sich dieses Salz in hellroten voluminösen Nadeln ab, die beim längeren Stehen sich in dunkelrote Prismen verwandeln, die bei 164° schmelzen.

0,2051 g gaben 28,6 ccm N bei 18° und 738 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}N_5O_9$:		Gefunden:
N	15,66	15,9 % .

1-Nitroso-2-äthylamino-7-methoxynaphtalin. Dieses wird ebenso gewonnen wie die Methylaminbase. Es bildet dunkelbraune, verfilzte Nadeln, die aus verdünntem Alkohol hellbraune schöne Prismen ergaben, deren Schmelzpunkt unscharf zwischen 60° und 72° lag. Die Analyse des lufttrockenen Körpers ergab, daß in dieser braunen Substanz ein Hydrat vorliegt.

0,1195 g gaben 0,2760 g CO_2 und 0,0660 g H_2O.
0,1134 g gaben 11,6 ccm N bei 19° und 735 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2 + H_2O$:		Gefunden:
C	62,9	63,3 %
H	6,4	6,2 „
N	11,2	11,4 „ .

Um die wasserfreie, grüne Base zu erhalten, wird das frisch gefällte Hydrat mit Äther ausgezogen und die hellgrüne Lösung mit Na_2SO_4 scharf getrocknet. Durch Einengen der ätherischen Lösung gewann man schöne dunkelgrüne, derbe Krystalle vom Schmp. 89°.

0,1569 g gaben 17,2 ccm N bei 15° und 736 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
N	12,2	12,6 % .

Die Base löst sich in Alkohol, Holzgeist, Chloroform mit bräunlichgrüner Farbe, in Äther, Benzol, Ligroin gelbgrün, in konzentrierter Schwefelsäure rot.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird gewonnen, indem man die konzentrierte Lösung der Base in absolutem Alkohol mit alkoholischer Salzsäure versetzt und Äther zufügt. Die erhaltenen roten Krystallsternchen schmolzen bei 101°.

0,1548 g gaben 0,0813 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_2N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	13,2	13,0 % .

Das Pikrat ist in Alkohol schwer löslich und bildet aus Benzol–Alkohol schöne dunkelrote Nadeln, die bei 270° schmelzen.

0,2015 g gaben 27,4 ccm N bei 19° und 729 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_5O_9$:		Gefunden:
N	15,2	15,3 % .

Sowohl die Methylamin- wie die Äthylaminbase werden durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung unter Abspaltung der Amine in das 1-Nitroso-2-oxy-7-methoxynaphtalin zurückverwandelt.

Überführung der Methyl- und Äthylaminbase durch Wasserabspaltung in Anhydrobasen.

O. Fischer und E. Hepp[1]) fanden vor längerer Zeit, daß 1-Nitroso-2-äthylaminonaphtalin mit alkoholischer Salzsäure Wasser abspaltet und in Äthenyl-α,β-naphtylendiamin übergeht. Es war zu erwarten, daß dieser Vorgang auch bei den oben beschriebenen Nitrosobasen vor sich gehen werde. Dies hat sich bestätigt. Dabei wurde gefunden, daß sich diese Wasserabspaltung besser als durch alkoholische Salzsäure mittels Eisessig und Chlorzink erreichen läßt.

7-Methoxy-1,2-methenylnaphtylendiamin (7-Methoxy-1,2-naphtimidazol). Man versetzt 1 Teil 1-Nitroso-2-Methylamino-7-methoxynaphtalin in 20 Teilen Eisessig mit 4 g wasserfreiem Chlorzink und erwärmt auf dem Wasserbade so lange, bis die anfangs tiefrote Farbe nur schwach rötlichviolett geworden. (Die violette Färbung rührt von Spuren eines nebenbei gebildeten Farbstoffs her.) Man fügt nun konzentrierte Salzsäure zu, kühlt gut ab, worauf sich das Zinkdoppelsalz der Methenylbase noch ziemlich stark gefärbt abscheidet, während noch etwas in der Mutterlauge bleibt, das sich durch Konzentrieren derselben gewinnen läßt. Das Salz löst sich leicht in Wasser, aus dieser Lösung fällt Ammoniak die Base in gelblichen Flocken, die durch öfteres Ausschütteln mit Äther langsam in Lösung gingen. Der ätherische Auszug wurde nun mit Na_2SO_4 gut getrocknet und stark eingeengt, wobei die Base in schwach grau gefärbten Warzen sich abschied. Diese wurden entweder nochmals aus Äther oder auch aus siedendem Wasser umkrystallisiert und schmolzen bei 224°. Die Ausbeute ist sehr gut. Die Methenylbase löst sich farblos in Säuren, auch in konzentrierter Schwefelsäure leicht auf, sehr leicht in Alkohol, schwer in Benzol, Ligroin und kaltem Wasser.

---

[1]) Ber. 20, 2417 (1887).

0,2144 g gaben 0,5699 g CO_2 und 0,0946 g H_2O.
0,1310 g gaben 16,6 ccm N bei 18° und 743 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O$:		Gefunden:
C	72,7	72,5 %
H	5,0	4,9 „
N	14,1	14,5 „ .

Das salzsaure Salz krystallisiert aus konzentrierter Salzsäure in langen Nadeln vom Schmp. 255°.

0,2195 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,1290 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{11}N_2OCl$:		Gefunden:
Cl	14,6	15,0 % .

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Trägt man diese Lösung in warmes Goldchlorid ein, so erhält man das goldchlorwasserstoffsaure Salz als schwer löslichen, hellgelben, krystallinen Niederschlag vom Schmp. 211°. Das entsprechend hergestellte Platinsalz bildet ein rotgelbes, krystallines Pulver vom Schmp. 270° unter Zersetzung.

Das Pikrat, in alkoholischer Lösung gewonnen, bildet gelbe glänzende, derbe Krystalle vom Schmp. 238°.

0,1150 g gaben 17,3 ccm N bei 14° und 732 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{13}N_5O_8$:		Gefunden:
N	16,4	17,0 % .

7-Oxy-1,2-methenylnaphtylendiamin (7-Oxy-1,2-naphtimidazol). Diese Substanz wird durch Entmethylieren des 7-Methoxy-1,2-naphtimidazols in der Weise gewonnen, daß man letzteres mit etwa 8 Teilen konzentrierter Salzsäure einige Stunden lang unter Druck auf 170°—180° erhitzt. Der Rohrinhalt bildet eine dunkle, dicke Flüssigkeit, die beim Öffnen Chlormethyl entweichen läßt. Setzt man zu der Masse vorsichtig Wasser, so scheidet sich ein Salz in bräunlichen Krystallbüscheln ab, die sich leicht in Ammoniak lösen, und durch Essigsäure läßt sich daraus die Base abscheiden. Zur Reinigung wurde das salzsaure Salz in heißer, verdünnter Salzsäure gelöst und mit Tierkohle gekocht, wodurch es in farblosen Nadelbüscheln erhalten wurde, die in reinem Wasser leicht löslich sind.

0,1972 g gaben 0,1260 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_9N_2OCl$:		Gefunden:
Cl	15,8	15,9 % .

Die Base wird aus dem salzsauren Salz mit kohlensaurem Natron in Flocken abgeschieden, die mit Äther mehrfach ausgeschüttelt wurden. Die Ätherlösung wurde nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 eingeengt und schied dann farblose Nadelsternchen vom Schmp. 274° ab. Sie löst sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure und in Eisessig, leicht in Alkalien sowie in Alkohol, schwer in Benzol und Ligroin. Sie gibt auch ein in verdünnter Salpetersäure schwer lösliches Nitrat.

0,0804 g gaben 0,2122 g CO_2 und 0,0340 g H_2O.
0,0573 g gaben 7,7 ccm N bei 18° und 738 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8N_2O$:		Gefunden:
C	71,7	71,9 %
H	4,4	4,7 „
N	15,2	15,3 „ .

Bei der Einwirkung von Zinkchlorid in Eisessig auf das 1-Nitroso-2-äthylamino-7-methoxynaphtalin wurde ebenfalls die Anhydrobase mit Leichtigkeit gewonnen.

Monomethyl-2-dioxynaphtalin als Azokomponente. Nach Clausius[1]) tritt bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf 2,7-Dioxynaphtalin der Azorest nur einmal ein unter Bildung von alkaliunlöslichen Hydrazonen. Wir untersuchten nun in dieser Beziehung auch den Monomethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins und fanden, daß auch hier der Azorest nur einmal in das Molekül des Äthers eintritt. Es wurde in üblicher Weise gekuppelt, indem wir die Diazoniumchloridlösung in molekularer oder mehrfach molekularer Menge in die schwach alkalische oder stark alkalische Lösung des Monomethyläthers einlaufen ließen. Es entstand immer derselbe Farbstoff, der sich auch bildete, wenn in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat gekuppelt wurde. Aus Benzoldiazoniumchlorid entstand ein hellroter Körper, nämlich 1-Benzolazo-2-oxy-7-methoxynaphtalin, das alkaliunlöslich ist und daher als Hydrazon zu betrachten ist. Die Substanz krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in schönen roten Nadeln vom Schmp. 121°. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff violettrot, Wasser scheidet daraus den Körper in roten Flocken wieder ab.

[1]) Ber. 23, 517 (1890).

0,1388 g gaben 0,3688 g CO_2 und 0,0670 g H_2O.
0,1240 g gaben 11,12 ccm N bei 21° und 734 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$:		Gefunden:
C	73,3	72,5 %
H	5,0	5,3 „
N	10,1	10,05 „ .

1-p-Nitrobenzolazo-2-oxy-7-methoxynaphtalin. Dieser Farbstoff wurde aus p-Nitrodiazoniumchlorid in derselben Weise gewonnen, wie der vorhergehende. Aus verdünntem Pyridin gewann man ihn in tiefroten Nadeln vom Schmp. 238°, die in Alkali unlöslich sind, während sie sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe auflösen.

0,1250 g gaben 14,25 ccm N bei 13° und 741 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3O_4$:		Gefunden:
N	12,9	13,0 % .

IV. Über den Dimethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins (2,7-Dimethoxynaphtalin).

Mitbearbeitet von **Wilh. Kern.**

2,7-Dioxynaphtalin wurde zuerst von Weber[1]) mittels Jodmethyl und Kalilauge in den Dimethyläther übergeführt, wobei der Schmp. 134° angegeben wurde. Später stellten ihn Bünzly und Decker[2]) durch Einwirkung von Methylsulfat auf die alkalische Lösung dar und fanden den Schmp. 139°. Wir stellten ihn ebenso aus gut gereinigtem technischen 2,7-Dioxynaphtalin vom Schmp. 190°[3]) dar, wie diesen auch A. Clausius angibt. Es zeigte sich dabei, daß, wenn man eine vollständige Umwandlung erzielen will, es nicht genügt, das Dioxyprodukt in 2 Mol. KOH zu lösen und dann bis zur sauren Reaktion mit Methylsulfat zu erhitzen; hierbei bildete sich stets auch der Monomethyläther in beträchtlichen Mengen. Wir verfuhren daher so: 32 g 2,7-Dioxynaphtalin wurden in 400 ccm Wasser suspendiert, dann 22 g KOH zugefügt, mit Rührwerk kräftig gerührt und nun langsam Methylsulfat ein-

---

[1]) Ber. 14, 2209 (1881).
[2]) Ber. 38, 3272 (1905).
[3]) Ber. 23, 520 (1890).

laufen gelassen, bis zur sauren Reaktion. Nach einiger Zeit Rührens scheidet sich ein grauer Niederschlag ab; wenn sich dieser nicht mehr vermehrte, wurden nochmals 10 g KOH zugesetzt und mit Methylsulfat weiter gerührt. Der graue Niederschlag ergab aus Alkohol (Tierkohle) etwa 30 g silberglänzende Tafeln des reinen 2,7-Dimethoxynaphtalins, dessen Schmelzpunkt wir bei 138° beobachteten. Die Substanz besitzt einen charakteristischen obstartigen Geruch, verflüchtigt sich beim Erhitzen unzersetzt, ebenso, allerdings schwer, mit Wasserdampf. Die Substanz ist spielend löslich in Äther, Benzol, Aceton, Chloroform sowie in heißem Alkohol, Eisessig, Pyridin, sehr schwer löslich in Wasser und Petroläther. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper intensiv gelb mit grüner Fluoreszenz.

Bei der Nitrierung des 2,7-Dimethoxynaphtalins entstehen, je nachdem man verfährt, verschiedene Nitrokörper, von denen die Hauptprodukte 1-Nitro-2,7-Dimethoxynaphtalin und 1,8-Dinitro-2,7-dimethoxynaphtalin am leichtesten rein zu erhalten sind.

1-Nitro-2,7-dimethoxynaphtalin. 10 g Dimethyläther wurden mit 200 g Eisessig übergossen, kräftig mit Motor gerührt und langsam mit 16 g Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) versetzt. Die Masse färbt sich dunkelbraun unter Erwärmen, wodurch das Ausgangsmaterial sich löst, und scheidet nun nach einiger Zeit gelbe derbe Krystalle ab. Wenn alles abgeschieden, filtriert man ab und gewinnt so etwa 10 g fast reines Mononitroprodukt, das, nochmals aus Eisessig oder Alkohol abgeschieden, schöne gelbe Prismen oder auch Tafeln vom Schmp. 141° bildet. Wasser fällt aus der Mutterlauge gelbe Flocken, aus denen sich noch etwas Mononitrokörper durch Lösen in wenig Eisessig gewinnen läßt, jedoch sind auch andere Körper (Oxykörper) entstanden, da sich ein Teil der gelben Flocken in Alkalien löst. Hierdurch wird die Ausbeute (ca. 80%) etwas beeinträchtigt. Die Substanz färbt sich am Licht etwas grün, in dunklen Gläsern hält sie sich gelb. In Aceton, Benzol, Chloroform und in Pyridin ist sie leicht, in Alkohol, Benzol, Eisessig, Ligroin und Petroläther schwer, in Wasser nur sehr wenig löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit anfangs bräunlicher Farbe, die beim Erhitzen

in Grün, dann in Violett übergeht. Beim spontanen Erhitzen verpufft der Körper.

0,160 g gaben 0,3622 g CO_2 und 0,0701 g H_2O.
0,1959 g gaben 10,8 ccm N bei 20° und 735 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_4N$:		Gefunden:
C	61,8	61,7 %
H	4,8	4,9 „
N	6,2	6,3 „ .

Daß die Substanz als 1-Nitro-2,7-dimethoxynaphtalin angesprochen werden muß, ergibt sich aus den folgenden Umwandlungen.

1-Amino-2,7-dimethoxynaphtalin. Das Mononitroprodukt wurde mit 30 Teilen konzentrierter Salzsäure übergossen und mit gutem Zinnchlorür auf dem Wasserbade erwärmt, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Alkohol. Die anfangs gelbe Lösung wird bald farblos und scheidet nach dem Erkalten schöne farblose Nadeln des salzsauren Salzes der neuen Base ab. Man filtriert über Glaswolle, wäscht mit konzentrierter Salzsäure nach und krystallisiert das Salz aus verdünnter Salzsäure um. Das Salz nimmt beim Trocknen eine rötliche Farbe an. Vollkommen rein wird es erhalten durch Auflösen in wenig absolutem Alkohol und Fällen mit Äther, wobei sich flache Nadeln oder Blättchen abscheiden, die in Wasser leicht löslich sind und auf Zusatz von Eisenchlorid eine schönblaue Lösung geben.

0,2315 g gaben 0,1398 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2NCl$:		Gefunden:
Cl	14,82	14,9 % .

Übergießt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak, so scheidet sich ein weißer breiförmiger Niederschlag der freien Base ab, die, auf Ton getrocknet, aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, weiße, seidenglänzende Nadeln ergab, die sich am Licht violett färben. Der Schmelzpunkt wurde bei 82°—83° beobachtet. Die Base ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform, Pyridin, schwer in Ligroin, wenig in Petroläther und in Wasser.

0,1268 g gaben 0,3281 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.
0,1739 g gaben 10,6 ccm N bei 18° und 742 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_2N$:		Gefunden:
C	70,9	70,6 %
H	6,5	6,5 „
N	6,9	6,98 „ .

Pikrat. 0,5 g der Base und 0,7 g Pikrinsäure wurden in konzentrierter alkoholischer Lösung einige Zeit lang erhitzt. Beim Erkalten erhielt man feine gelbe Nadeln vom Schmp. 152°.

0,1711 g gaben 0,3206 g CO_2 und 0,0588 g H_2O.
0,1624 g gaben 20,1 ccm N bei 19° und 734 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_9N_4$:		Gefunden:
C	51,18	51,1 %
H	3,79	3,9 „
N	13,28	13,4 „ .

Acetylverbindung (1-Acetamino-2,7-dimethoxynaphtalin). Man kocht die Base mit 10—15 Teilen Acetanhydrid, bis alles in Lösung gegangen ist. Dabei färbt sich die Lösung dunkel. Dann gießt man in Wasser, wäscht das sich abscheidende bräunliche Öl gut durch und bringt es durch Abkühlen und Reiben zum Erstarren. Die Substanz wurde aus Alkohol (Tierkohle) in weißen Blättchen vom Schmp. 179°—180° gewonnen, die sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure schwach gelb lösen; beim Erhitzen dieser Lösung tritt zunächst Grün-, dann Violettfärbung ein.

0,1366 g gaben 0,3431 g CO_2 und 0,0745 g H_2O.
0,1650 g gaben 8,5 ccm N bei 18° und 735 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{15}O_3N$:		Gefunden:
C	68,6	68,5 %
H	6,1	6,1 „
N	5,7	5,8 „ .

1-Benzoylamino-2,7-dimethoxynaphtalin. Diese Substanz wird leicht erhalten durch Versetzen der konzentrierten Lösung der Base in Pyridin mit Benzoylchlorid, Fällen mit Wasser und Umkrystallisieren des zuerst ausfallenden, aber durch Reiben erstarrenden Öls aus Benzol (Tierkohle). Die Verbindung bildet feine kurze Nadeln vom Schmp. 182°, sie löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer in Benzol und Ligroin; ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt beim Erwärmen ähnliche Farbenerscheinungen, wie die Acetylverbindung.

0,1132 g gaben 4,7 ccm N bei 17° und 739 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_3N$:		Gefunden:
N	4,6	4,7 %.

Im 1-Nitro-2,7-dimethoxynaphtalin ist die in 2-Stellung stehende Methoxylgruppe austauschbar gegen die NH_2-Gruppe (auch $NHCH_3$ usw.).

1-Nitro-2-amino-7-methoxynaphtalin. 1 Teil Nitro-2,7-dimethoxynaphtalin wurde mit 20 Teilen alkoholischem Ammoniak 3—4 Stunden lang unter Druck auf 190°—200° erhitzt. Hierbei ist es zweckmäßig, die ersten Stunden nicht über 160° zu gehen und erst später höher zu erhitzen. Der rötlichgelb gefärbte Rohrinhalt wurde in einen geräumigen Kolben gefüllt, darauf zunächst der Alkohol verjagt und der dunkle Rückstand mehrere Male mit viel Wasser im Dampfstrom ausgelaugt, bis sich das Wasser nur noch schwach gelb färbte. Aus dem Wasser scheiden sich feine, rötlichgelbe Nadeln ab vom Schmp. 115°—116°, ebenso aus Ligroin. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform und Äther, schwer in heißem Wasser, sowie in Ligroin. Beim spontanen Erhitzen auf höhere Temperatur verpufft die Substanz unter schwachem Knall. Aus 1 g des 1-Nitro-2,7-dimethoxynaphtalins wurden so 0,7 g der Nitroaminoverbindung gewonnen.

0,1658 g gaben 0,3668 g CO_2 und 0,0697 g H_2O.
0,1491 g gaben 17,3 ccm N bei 20° und 737 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_2$:		Gefunden:
C	60,5	60,3 %
H	4,6	4,7 „
N	12,8	13,1 „ .

Das 1-Nitro-2-amino-7-methoxynaphtalin ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser zersetzt werden. Ein schön krystallisierendes, bromwasserstoffsaures Salz erhält man in Form von gelben Blättchen beim Zusammenbringen der Base mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung; es zeigte den Schmp. 159°—160°, wobei etwas Zersetzung eintritt.

Pikrat von 1-Nitro-2-amino-7-methoxynaphtalin. Bringt man gleiche Moleküle der Base und Pikrinsäure in konzentrierter alkoholischer Lösung zusammen und kocht einige Zeit lang, so

gewinnt man schöne rote Nadeln des Pikrats durch langsames Erkalten. Der Körper wurde nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 125°. Er löst sich leicht in Chloroform und Aceton, schwerer in Äther, Alkohol, Benzol und Ligroin und ist in heißem Wasser auch etwas löslich.

0,1178 g gaben 16 ccm N bei 19° und 745 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_5O_{10}$:		Gefunden:
N	15,67	15,6 %.

1-Nitro-2-acetamino-7-methoxynaphtalin. Zur Darstellung dieser Acetylverbindung kocht man 1 Teil Base mit 15 Teilen Acetanhydrid einige Zeit lang und gießt die etwas rot gewordene Lösung in Wasser, wobei ein Öl sich abscheidet, das nach gutem Waschen mit Wasser und Reiben erstarrt. Der Körper wurde aus Alkohol (Tierkohle) in feinen gelben Nadeln vom Schmp. 149°—150° rein erhalten. Das gleiche Produkt wird auch erhalten, wenn man in Pyridinlösung mit Acetylchlorid arbeitet.

0,1928 g gaben 0,4260 g CO_2 und 0,0784 g H_2O.
0,1201 g gaben 11,7 ccm N bei 19° und 730 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3O_4$:		Gefunden:
C	60,0	60,2 %
H	4,6	4,5 „
N	10,8	10,95 „.

1-Nitro-2-benzoylamino-7-methoxynaphtalin. Dieses wurde nach Lösen von 1 g Base in 10 g Pyridin durch gelindes Erwärmen mit 1,2 g langsam zugetropftem Benzoylchlorid und Fällen mit Wasser gewonnen. Das abgeschiedene Öl wird gut gewaschen und mit etwas Methylalkohol erwärmt, wodurch die rötliche Masse nach und nach breiig wird. Dieser Brei verwandelt sich beim Stehen in ein gelbes Pulver, das man aus Eisessig unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisierte. So wurden schöne gelbliche, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 203°—204° erhalten.

0,1502 g gaben 0,3681 g CO_2 und 0,0603 g H_2O.
0,1436 g gaben 11,1 ccm N bei 18° und 742 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_4$:		Gefunden:
C	67,0	66,8 %
H	4,4	4,5 „
N	8,7	8,8 „.

1-Nitro-2-benzalamino-7-methoxynaphtalin. 0,5 g 1-Nitro-2-amino-7-methoxynaphtalin wurden mit 0,7 g Benzaldehyd im Ölbade zunächst auf 100°, später noch langsam auf 140° erhitzt, bis nach etwa 2 Stunden die Wasserabspaltung beendet ist. Die erhaltene rote harzige Masse wurde mehrere Male mit Petroläther und Zusatz von etwas wasserfreiem Äther ausgekocht, woraus man rötliche Warzen erhielt, die sich in Alkohol, Benzol, Ligroin leicht lösten, schwerer in Petroläther und den Schmp. 126°—127° zeigten. Kocht man die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt durch Spaltung Geruch nach Benzaldehyd auf. Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Erwärmen zunächst braun, dann violett.

0,1273 g gaben 10,2 ccm N bei 19° und 738 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_3$:		Gefunden:
N	9,15	9,26 %.

Die entsprechende Verbindung aus 1-Nitro-2-amino-7-methoxynaphtalin und Salicylaldehyd läßt sich ebenfalls leicht gewinnen, und zwar durch längeres Kochen gleicher Moleküle der Komponenten in konzentrierter alkoholischer Lösung. Die nach Abdestillieren des Alkohols gewonnene bräunliche Masse wurde aus Ligroin, dem man etwas Petroläther zusetzte, in hellbraunen Nadeln vom Schmp. 202° erhalten.

0,160 g gaben 0,3938 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_4$:		Gefunden:
C	67,1	67,1 %
H	4,3	4,32 „.

1-Nitro-2-methylamino-7-methoxynaphtalin. Diese Nitrobase wird dargestellt, indem man 3 Teile 1-Nitro-2,7-dimethoxynaphtalin mit 10 Teilen einer 33 prozent. alkoholischen Methylaminlösung etwa 4 Stunden lang unter Druck auf 160° bis 165° erhitzt. Nach dem Erkalten waren in den Röhren in einer dunkelbraunen Lösung dunkelgelbe Krystalle abgeschieden, die man absaugte und mit verdünntem Alkohol kalt auswusch; sie zeigen dann bläulichen Metallglanz. Aus Ligroin umkrystallisiert, wurden kleine, meist warzenförmig vereinigte gelbrote Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 149°—150° beobachtet wurde. In Salzsäure löst sich der

Körper dunkelgelb, wird aber auf Zusatz von viel Wasser wieder abgeschieden, und zwar in feinen, rötlichgelben Nadeln. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Methylalkohol, schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser.

0,2103 g gaben 22,2 ccm N bei 17° und 741 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_3N_2$:		Gefunden:
N	12,0	12,1 %.

Oxydation des 1-Nitro-2,7-dimethoxynaphtalins mit verdünnter Salpetersäure.

Der Nitrokörper wird sehr leicht weiter nitriert und geht dabei zunächst in das später zu beschreibende 1,8-Dinitro-2,7-dimethoxynaphtalin vom Schmp. 286° über. So wurde z. B. 1 g des Nitrokörpers mit 150 ccm Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. so lange gekocht, bis die anfangs tiefgelbe Verbindung hellgelb geworden war, dabei geht nur wenig in Lösung. Die abgeschiedene hellgelbe Substanz krystallisierte nun aus Eisessig in feinen gelben Nadeln, die bei 286° schmolzen, während der Mononitrokörper bei 141° bereits schmilzt. Es wurden nun 3 g des Mononitrokörpers mit 100 g Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) und 20 g Wasser so lange am Rückflußkühler gekocht, bis alles mit gelbroter Farbe in Lösung war, was mehrere Stunden dauert. Beim Abkühlen scheidet sich ein hellgelber, krystallinischer Körper ab, wovon noch etwas durch Wasser aus der Mutterlauge ausfällt (etwa 0,3—0,4 g). Das hellgelbe Produkt wurde auf dem Filter gut mit Wasser gewaschen und aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, wobei schwach gelb gefärbte Nädelchen vom Schmp. 216° erhalten wurden, die in Alkalien unlöslich sind. Der Analyse nach liegt ein Trinitro-2,7-dimethoxynaphtalin vor, wobei 2 Nitrogruppen die Stellen 1 und 8 wahrscheinlich einnehmen, während die Stellung der dritten Nitrogruppe unbekannt ist.

0,1364 g gaben 0,2229 g CO_2 und 0,0387 g H_2O.
0,1426 g gaben 16,2 ccm N bei 18° und 744 mm.

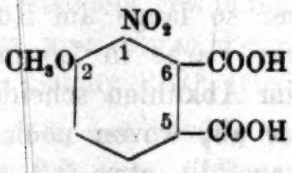
Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_9$:		Gefunden:
C	44,5	44,57 %
H	2,8	3,1 „
N	13,0	13,05 „.

Die rotgelbe Mutterlauge wurde nun auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, wobei eine gelbe zähe Masse gewonnen wurde, die man zunächst auf Ton strich und nachdem sie etwas fester geworden, mit kaltem Benzol auswusch. Den Rückstand löste man in siedendem Methylalkohol, setzte etwas Benzol und darauf Petroläther zu, wobei fast farblose Nädelchen vom Schmp. 212° auskrystallisierten. Diese Substanz ist eine starke Säure, löst sich daher in Alkalien leicht mit gelblicher Farbe und wird durch Zusatz von Säuren wieder in Freiheit gesetzt. Die Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther.

0,1707 g gaben 0,2784 g CO_2 und 0,0496 g H_2O.
0,1562 g gaben 8,1 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für $C_9H_7NO_7$:		Gefunden:
C	44,8	44,5 %
H	2,9	3,2 „
N	5,8	5,9 „ .

Die Substanz, deren Ausbeute sehr gering ist (0,4 g), dürfte demnach 1-Nitro-2-methoxy-5,6-phtalsäure von folgender Formel



sein. Beim Erhitzen mit Resorcin und konzentrierter Schwefelsäure entsteht ein in Alkalien stark fluorescierender Körper.

Reduktion von 1-Nitro-2-amino-7-methoxnaphtalin zu 1,2-Diamino-7-methoxynaphtalin.

Der Nitroaminokörper (Schmp. 115°—116°) wurde mit Zinn und Salzsäure bei Gegenwart von etwas Alkohol so lange unter gutem Schütteln erwärmt, bis die rotgelbe Lösung entfärbt war. Bald scheidet sich ein farbloses Salz aus, das man über Glaswolle filtrierte, in wenig warmem Wasser löste und durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure wieder zur Abscheidung brachte. Dieses Verfahren wurde wiederholt, falls die Substanz noch etwas Zinn enthielt. Das so gewonnene

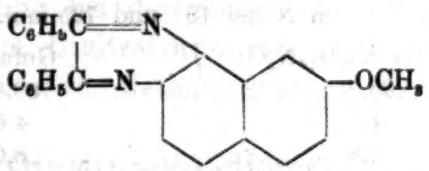
salzsaure Salz bildet feine weiße Nadeln oder Büschel, die nach dem Trocknen bei 110° den Schmp. 234°—235° zeigten — allerdings unter vorhergehendem Sintern der Substanz von etwa 200° an. Die Substanz gibt in wäßriger Lösung mit etwas Eisenchlorid versetzt eine grünblaue Färbung, bei mehr Zusatz des Eisensalzes einen braunen Niederschlag. In eisenfreier konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich nahezu farblos in der Kälte, während beim Erwärmen zunächst Blau-, später Violettfärbung eintritt.

0,1420 g gaben 0,1564 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2OCl_2$:	Gefunden:
Cl 27,2	27,25 %.

Das Produkt ist also das 2 Mol. Salzsäure enthaltende Salz der Base, die im freien Zustande, mit Natriumbicarbonat abgeschieden, weiße Nadeln bildet, die sich aber sehr rasch unter Färbung ändern. Der Schmelzpunkt der aus wenig Wasser umkrystallisierten Base war 188°. Die Konstitution der Base als 1,2-Diaminokörper ergab sich leicht aus den Kondensationen mit Benzil bzw. Phenanthrenchinon.

7-Methoxy-1,2-diphenylnaphtochinoxalin. Dieses Produkt, dem die Formel



zukommt, entsteht leicht, wenn man die Lösung von Benzil in 80 prozent. Alkohol mit 1 Mol. derselben Lösung des salzsauren 1,2-Diamino-7-methoxynaphtalins etwa eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler kocht. Die Lösung wird dabei intensiv gelb. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der gelben, grünfluorescierenden Lösung gelbe Nadeln ab, die aus Methylalkohol (Tierkohle) umkrystallisiert, nur ganz schwach gelb gefärbt sind und bei 168° schmelzen. Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Holzgeist, leichter in Aceton, Chloroform, Benzol, Pyridin und Eisessig, sehr schwer in Petroläther und in Wasser. Beim Übergießen mit konzentrierter Salzsäure färben sich die Krystalle rot, ohne sich merklich zu lösen, von kon-

zentrierter Schwefelsäure werden sie stumpfrot aufgenommen. Die Lösungen der Mineralsalze in Alkohol sind gelb.

0,1758 g gaben 0,5340 g CO_2 und 0,0810 g H_2O.
0,1474 g gaben 10,1 ccm N bei 18° und 734 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{18}N_2O$:		Gefunden:
C	82,9	82,8 %
H	5,0	5,1 „
N	7,7	7,8 „ .

7-Methoxy-1,2-naphtophenanthrazin. Kocht man die alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle mit Phenanthrenchinon und salzsaurem 1,2-Diamino-7-methoxynaphtalin, so färbt sich die Lösung bald tiefbraun und es scheiden sich teilweise schon in der Hitze bräunliche Nadelsternchen ab. Diese wurden aus Benzol unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert und so in ganz schwach gefärbten Nädelchen vom Schmp. 271°—272° gewonnen. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit rotvioletter Farbe aufgenommen, während sie mit konzentrierter Salzsäure übergossen blutrot wird, ohne sich zu lösen. Die alkoholische grünlichgelbe Lösung wird durch Salzsäure rotgelb.

0,1268 g gaben 0,3882 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.
0,0822 g gaben 5,9 ccm N bei 18° und 725 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{16}N_2O$:		Gefunden:
C	83,3	83,4 %
H	4,5	4,6 „
N	7,8	8,0 „ .

1,8-Dinitro-2,7-dimethoxynaphtalin. Wie früher erwähnt, wird Mononitro-2,7-dimethoxynaphtalin leicht weiter nitriert. Zur Darstellung des Dinitrokörpers verfährt man in folgender Weise:

5 g Dimethoxynaphtalin werden in 250 g Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur nach und nach mit 40 g Salpetersäure (1,52 spez. Gew.) versetzt, wobei sich die Lösung unter starkem Erwärmen braunrot färbt. Man läßt nun einige Stunden lang stehen, wobei sich ein beträchtlicher Teil des gebildeten Dinitrokörpers krystallinisch abscheidet; diesen trennt man von der Mutterlauge und krystallisiert aus heißem Eisessig um, woraus schöne hellgelbe Prismen oder Nadeln vom

Schmp. 286° gewonnen werden. Aus der Eisessig–Salpetersäuremutterlauge scheidet Wasser rötlichgelbe Flocken ab, die abfiltriert und mit Wasser gut gewaschen wurden. Dieses letztere Produkt ist ein Gemenge verschiedener Körper, aus dem man zunächst mit verdünnter Natronlauge die gebildeten Oxykörper abscheidet, um dann durch Umkrystallisieren aus wenig Eisessig noch etwas vom Dinitroprodukt zu erhalten. Aus 5 g 2,7-Dimethoxynaphtalin werden etwa 3 g der reinen Dinitroverbindung gewonnen. Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Eisessig, Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther und Benzol, leicht löslich in Pyridin, nur sehr wenig in Wasser. Am Licht färben sich die hellgelben Krystalle grünlich.

0,1118 g gaben 0,2120 g CO_2 und 0,037 g H_2O.
0,2090 g gaben 18,6 ccm N bei 17° und 726 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_6$:		Gefunden:
C	51,8	51,7 %
H	3,6	3,7 „
N	10,0	10,0 „ .

Die Substanz verpufft beim raschen Erhitzen auf höhere Temperatur unter Knall und Feuererscheinung. Die Stellung der zweiten Nitrogruppe in der 8-Stellung ist zwar nicht direkt bewiesen, dürfte aber sehr wahrscheinlich sein, da bei β-Naphtolen die α-Stellung bei der Substitution bevorzugt wird und weil außerdem im Dinitrokörper beim Erhitzen unter Druck mit Ammoniak beide Methoxylgruppen durch NH_2 ersetzt werden können.

Salzsaures Diamino-2,7-dimethoxynaphtalin. Die Dinitroverbindung wird wegen ihrer schweren Löslichkeit nur langsam reduziert; erwärmt man sie aber mit konzentrierter Salzsäure bei Gegenwart von etwas Alkohol längere Zeit mit gutem Zinnchlorür, so wird die grünlichgelbe Lösung hell und trübt sich milchig. Beim Erkalten erhält man ein zinnhaltiges, farbloses Salz in Form von kurzen Prismen, die sich leicht in reinem Wasser lösen und durch konzentrierte Salzsäure wieder abscheiden. Man wiederholt dieses Reinigungsverfahren noch 1—2 mal, bis das ausgeschiedene Salz zinnfrei ist. Die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich leicht rötlich und wird durch Zusatz von $FeCl_3$-Lösung schwarzbraun. Auch ein ziemlich schwer lösliches Sulfat gibt die Substanz, sowie ein

in gelben Nadeln krystallisierendes Pikrat, das entsteht, wenn man die heiße Lösung des salzsauren Salzes in Wasser mit verdünnter heißer Natriumpikratlösung versetzt. Das Quecksilberchloriddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heißem ziemlich leicht, färbt sich dabei rot. Das salzsaure Salz enthält 2 Moleküle HCl.

0,1290 g gaben 10,6 ccm N bei 18° und 734 mm.
0,1779 g gaben 0,1760 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl	24,39	24,5 %
N	9,06	9,30 „ .

Die freie Base ist sehr unbeständig, namentlich in Gegenwart von Ammoniak oder Alkali, wobei sie sich rasch rot färbt. Farblos erhält man sie, wenn man das salzsaure Salz in wäßriger Lösung erwärmt, dann schweflige Säure zusetzt, bis vollkommene Entfärbung eingetreten und nun Pyridin zusetzt, wonach durch Wasser weiße farblose Nadeln oder Prismen vom Schmp. 115° abgeschieden werden. In Äther ist sie sehr leicht, schwerer in Petroläther löslich, woraus ebenfalls nur wenig gefärbte Nadeln gewonnen werden können.

1,8-Dinitro-2,7-diaminonaphtalin. 2 g des Dinitrokörpers werden mit 40 ccm alkoholischem Ammoniak etwa 4 Stunden lang auf 190°—200° erhitzt. Der dunkelbraune Röhreninhalt schied nach Verjagen des überschüssigen Ammoniaks durch Eindampfen dunkelrote Krystalle ab, die man mit Alkohol auswusch. Sie sind in konzentrierter Salzsäure sowie in Eisessig leicht löslich und können durch Zusatz von Wasser daraus wieder abgeschieden werden. Aus etwa 50prozent. Essigsäure wurden schöne rote, kurze Prismen vom Schmelzpunkt 265°—266° gewonnen, die in Äther, Benzol, Ligroin fast unlöslich, sehr schwer in Alkohol und Holzgeist löslich sind. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0,2007 g gaben 0,3533 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.
0,1239 g gaben 25,0 ccm N bei 20° und 735 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8N_4O_4$:		Gefunden:
C	48,4	48,3 %
H	3,2	3,4 „
N	22,6	22,7 „ .

Pikrat. Durch Erwärmen der konzentrierten Eisessiglösung von 1 Mol. des Dinitroaminokörpers mit 2 Mol. Pikrinsäure gewonnen, bildet dieses Salz farnkrautartige, gelbe Krystalle, die nochmals aus Alkohol krystallisiert bei 180° bis 181° schmolzen.

0,2442 g gaben 43,5 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{14}N_{10}O_{18}$:	Gefunden:
N 19,8	19,9 %.

1,8-Dinitro-2,7-diacetyldiaminonaphtalin. Man kocht 1,8-Dinitrodiaminonaphtalin mit überschüssigem Acetanhydrid, gießt die rot gewordene Lösung in Wasser, wobei ein zunächst öliges, unreines Produkt ausfällt, das bald erstarrt und aus Aceton, worin es sich leicht löst, durch Kochen mit Tierkohle und mäßiges Verdünnen mit Wasser in goldgelben Blättchen vom Schmp. 278° rein gewonnen wurde. Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Ligroin.

0,1123 g gaben 16,8 ccm N bei 20° und 740 mm.

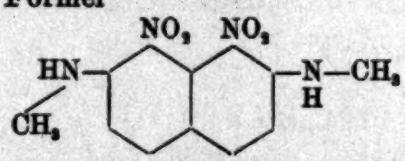
Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_6$:	Gefunden:
N 16,9	17,0 %.

1,8-Dinitro-2,7-dibenzoyldiaminonaphtalin. Dieses wird durch Benzoylchlorid aus der Pyridinlösung des Dinitrokörpers und Fällen mit Wasser zunächst harzig erhalten, geht aber durch Erwärmen mit verdünntem Alkohol bald in den festen Zustand über. Aus verdünnter Acetonlösung (Tierkohle) umkrystallisiert, gewann man hellgelbe Nadelbüschel vom Schmp. 205°.

0,0824 g gaben 9,1 ccm N bei 21° und 742 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{16}N_4O_6$:	Gefunden:
N 12,4	12,5 %.

1,8-Dinitro-2,7-dimethylaminonaphtalin. Dieser Körper von der Formel



entsteht, wenn man 1 Teil 1,8-Dinitro-2,7-dimethoxynaphtalin mit 5 Teilen einer 33prozent. alkoholischen Methylaminlösung,

die man noch mit 10 Teilen Alkohol verdünnt, unter Druck einige Stunden lang auf 160°—165° erhitzt. Nach dem Erkalten fand man in der Röhre lange rote Nadeln abgeschieden, die abgesaugt und gewaschen aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert wurden und dann bei 274° schmolzen. Die Ausbeute ist sehr gut. Die Substanz löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Die Substanz ist in Äther, Alkohol, Chloroform schwer, in Petroläther fast unlöslich, durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird sie zunächst braunrot, später blutrot.

0,1934 g gaben 34,5 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_4O_4$:		Gefunden:
N	20,3	20,33 %.